

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/036671 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/58, C01B 25/45

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013314

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 17 日 (17.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-303931
2002 年 10 月 18 日 (18.10.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 九州大学
長が代表する日本国 (JAPAN AS REPRESENTED BY
PRESIDENT OF THE UNIVERSITY OF KYUSYU)
[JP/JP]; 〒812-8581 福岡県 福岡市東区箱崎 6 丁目10 番 1 号 Fukuoka (JP). 三井造船株式会社 (MIT-SUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO.,LTD.)
[JP/JP]; 〒104-8439 東京都 中央区築地 5 丁目 6 番
4 号 Tokyo (JP).

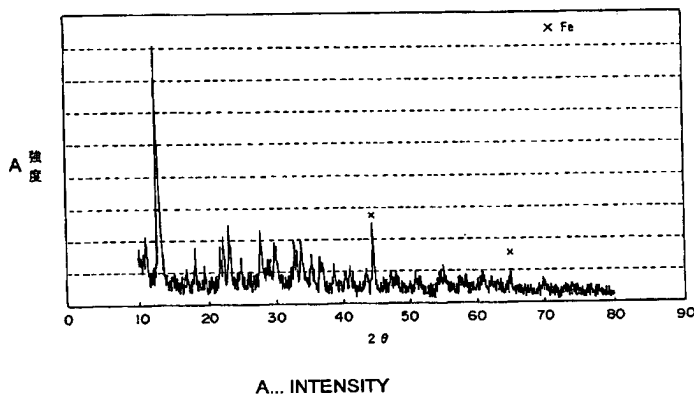
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 岡田 重人
(OKADA, Shigeto) [JP/JP]; 〒810-0022 福岡県 福岡
市中央区薬院 4-1-18-151 Fukuoka (JP). 山本 準一
(YAMAKI, Jun-ichi) [JP/JP]; 〒816-0811 福岡県 春日
市春日公園 4-1-2 春日公園住宅 103 Fukuoka (JP). 八
田 直樹 (HATTA, Naoki) [JP/JP]; 〒290-8601 千葉県 市
原市八幡海岸通 1 番地 三井造船株式会社 千葉事業
所内 Chiba (JP). 内山 泉 (UCHIYAMA, Izumi) [JP/JP];
〒290-8601 千葉県 市原市八幡海岸通 1 番地 三井
造船株式会社 千葉事業所内 Chiba (JP). 稲葉 俊和
(INABA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒290-8601 千葉県 市原
市八幡海岸通 1 番地 三井造船株式会社 千葉事業所
内 Chiba (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY CELL, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 2 次電池用正極材料の製造方法、および 2 次電池

(57) Abstract: A method for preparing a positive electrode material for a secondary cell, characterized in that it comprises admixing a compound liberating a phosphate ion in a solution (phosphoric acid H_3PO_4 , phosphorus pentoxide PO_5 , ammonium dihydrogenphosphate $NH_4H_2PO_4$ and the like), water and metallic iron, adding lithium carbonate, lithium hydroxide or a hydrate thereof to the resultant mixture, and firing the resultant reaction product, to thereby synthesize $LiFePO_4$.

(57) 要約:

溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物（燐酸 H_3PO_4 、五酸化リン PO_5 、リン酸二水素アンモニウム $NH_4H_2PO_4$ 等）と、水と、金属鉄とを混合した後、炭酸リチウム、水酸化リチウムまたはその水和物を添加し、生じた反応生成物を焼成して $LiFePO_4$ を合成することを特徴とする、2 次電池用正極材料の製造方法が開示されている。

WO 2004/036671 A1



(74) 代理人: 石井 博樹 (ISHII, Hiroki); 〒104-0031 東京都中央区京橋 2-5-22 キムラヤビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

2次電池用正極材料の製造方法、および2次電池

5 技術分野

本発明は、2次電池用正極材料の製造方法及びその正極材料を有する2次電池に関し、より詳しくは、例えば、リチウムやその化合物を活物質とする、金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等に代表される2次電池用の正極材料 LiFePO_4 の製造方法、および該方法により製造される正極

10 材料を有する2次電池に関する。

背景技術

金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等の2次電池において正極材料となるオリビン型(Pnma)の結晶構造を有する LiFePO_4 は、放電あるいは充電の過程で、リチウムのドーピング/脱ドーピングを伴う形で電極酸化還元反応が進行する。こうした2次電池は、大容量電池として近年脚光を浴びている。

従来において、上記正極材料 LiFePO_4 を合成する方法としては、例えば、
(1) リン酸第一鉄8水和物 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ とリン酸水素アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ と炭酸リチウム (LiCO_3) を所定比で混合し、
20 焼成する方法(例えば、特開平9-171827号公報);(2) 鉄源としてシュウ酸鉄 (FeC_2O_4) を用い、リン酸水素アンモニウム $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ と炭酸リチウム (LiCO_3) とを所定比で混合する方法(特開2000-294238号公報);(3) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と Li_3PO_4 とを混合し、炭素
25 材料を添加するとともに、焼成雰囲気中の酸素濃度を1012ppm(体積)以下で焼成を行う方法(例えば、特開2002-110163号公報);等が提案さ

れている。

また、(4) LiFePO_4 の製造に際して、原料となる $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と Li_3PO_4 とに、熱分解により炭素を析出する有機物(高分子、モノマー、低分子等)を共存させ、焼成により熱分解する方法も提案されている(特開 2001-15111 号公報)。

しかし、上記(1)～(4)の方法で出発原料となる物質は、いずれも二次的な化合物であり、高価で入手が困難であるという問題があった。例えば、 Li_3PO_4 は比較的高価であり、シュウ酸鉄(FeC_2O_4)も比較的高価であるため正極材料の製造コストを上昇させる要因となっている。他の鉄原料である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は、例えば Na_2HPO_4 と $\text{Fe(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ から合成可能であるが、水和数の安定しない水和物であるため化学量論的な仕込みの制御が難しく、また、その合成過程においては、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が沈澱として得られるので、ナトリウムイオン等を除去するには、濾過などの煩雑な操作が必要となる。この時、完全にナトリウムイオン等を除去することは困難であり、不純物混入の要因になる。また、濾過を完全に行い、焼成前駆体の純度を上げるには、沈澱として得られる $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の結晶を十分に成長させ、大粒径(例えば、 $10\mu\text{m}$ 程度以上)とすることが好ましいが、一般に大粒径の $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と Li_3PO_4 の混合物を焼成して得られる LiFePO_4 は粗粒となり、正極材料としての活性が低くなる問題がある。

このように、従来提案されてきた LiFePO_4 の製造技術は、不純物が混入したり、煩雑な処理操作が必要になるなどの問題点を有する上、いずれの方法も金属鉄のように安価で入手が容易な 1 次原料を使用できないため、必然的に原価が高くなり、工業的規模での LiFePO_4 の製造においては満足のいく方法ではなかった。

従って、本発明は、2 次電池用正極材料 LiFePO_4 を、入手が容易で安価な 1 次原料から確実に合成し得る製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明の第1の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、水と、金属鉄とを混合して該金属鉄を溶解させた後、炭酸リチウム、水酸化リチウムまたはその水和物を添加し、生じた反応生成物を焼成して LiFePO_4 を合成することを特徴とする。

この特徴によれば、安価で入手が容易な1次原料である金属鉄と、同様に安価で入手容易なリン酸や水酸化リチウム等から直接、2次電池用の正極材料（すなわち、正極活物質としての LiFePO_4 ）を製造することができる。しかも、製造過程で沈澱の濾別などの煩雑な処理操作は必要とせず、化学量論比の原料混合物から直接に微小粒径の焼成前駆体が得られる。したがって、本発明の製造方法は、工業的な規模での2次電池用正極材料の製造において十分に利用可能な実用性の高い製造技術である。

本発明の第2の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、第1の態様において、前記焼成過程は、常温から 300°C ないし 450°C に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二段階と、を含み、加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質を、第一段階の焼成後の原料に添加した後、第二段階の焼成を行うことを特徴とする。

この第2の態様によれば、加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質を、第一段階の焼成後の原料に添加して第二段階の焼成を行うことにより、加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質が、焼成中に原料の分解により生成するガス（主として水蒸気）により発泡することを防ぐことができる。その結果、融解状態にある該物質がより均一に LiFePO_4 の表面に熔融状態で広がり、より均一に熱分解炭素を析出させることができる。このため、得られる正極材料の表面導電性がさらに良好になり、また接触が強固に安定化される。

本発明の第3の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、第2の態様において、導電性炭素を、第一段階の焼成前の原料に添加して焼成を行うことを特徴とする。

この第3の態様によれば、第2の態様と同様の作用効果に加え、さらに導電性炭素を、第一段階の焼成前の原料に添加して焼成を行うことにより、加熱反応する原料と該導電性炭素との接触時間を長く取ることが可能になり、その間に反応によって生じる LiFePO_4 の構成元素の拡散により、該炭素の粒界に LiFePO_4 が入り込み、より均一で安定な炭素- LiFePO_4 複合体を形成するとともに、 LiFePO_4 粒子同士の焼結を効果的に防止することができる。

10 本発明の第4の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、第1の態様において、前記焼成過程は、常温から300℃ないし450℃に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二段階と、を含み、導電性炭素を、第一段階の焼成前の原料に添加して焼成を行うことを特徴とする。

この第4の態様によれば、 LiFePO_4 の1次粒子の結晶成長を抑制して、
15 得られる LiFePO_4 の結晶粒子を細粒化することができる。すなわち、導電性炭素を、第一段階の焼成前の原料に添加して焼成を行うことにより、加熱反応する原料と導電性炭素との接触時間を長く取ることができ、その間に反応によって生じる LiFePO_4 の構成元素の拡散により、導電性炭素の粒界に LiFePO_4 が入り込み、より均一で安定な炭素- LiFePO_4 複合体を形成させること
20 とができる。

本発明の第5の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、第2または第3の態様において、前記加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質が、ピチューメン類であることを特徴とする。ピチューメン類は、加熱分解により導電性炭素を生じて正極材料に導電性を付与することができる。

25 本発明の第6の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、第5の態様において、前記ピチューメン類が、軟化温度80℃から350℃の範囲にあり、加熱

分解による減量開始温度が350℃から450℃の範囲にあり、かつ、500℃から800℃の加熱分解・焼成により導電性炭素を析出し得る石炭ピッチであることを特徴とする。かかる性質を有する石炭ピッチは、非常に安価であるとともに、焼成中に融解して焼成中の原料粒子の表面に均一に広がり、熱分解後、高い導電性を発現する炭素析出物となるため、導電性炭素を生じ得る物質として優れた性質を有する物質である。

本発明の第7の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、第2の態様または第3の態様において、前記加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質が、糖類であることを特徴とする。糖類を用いることによって、より優れた結晶成長抑制効果と導電性付与効果を同時に得ることができる。糖類は加熱分解によって導電性炭素を生じて正極材料に導電性を付与するだけでなく、糖類に含まれる多くの水酸基が原料および生じた LiFePO_4 粒子表面に強く相互作用することにより、結晶成長抑制作用も併せ持つと推測されるためである。

本発明の第8の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、第7の態様において、前記糖類が、250℃以上500℃未満の温度域において分解を起こし、かつ150℃から分解までの昇温過程において一度は少なくとも部分的に融液状態をとり、さらに500℃以上800℃以下までの加熱分解・焼成によって導電性炭素を生成する糖類であることを特徴とする。かかる特定の性質を有する糖類は、融解により加熱反応中の LiFePO_4 粒子の表面に好適にコートされ、加熱分解後生じた LiFePO_4 粒子表面に導電性炭素を良好に析出させる。また、この過程で前記したように結晶成長を抑制する。このため、上記特定の性質の糖類は、特に優れた結晶成長抑制効果と導電性付与効果を奏する。

本発明の第9の態様に係る2次電池用正極材料の製造方法は、第1ないし第8の態様のいずれか1つにおいて、水素、水および水蒸気よりなる群から選ばれる1種または2種以上を、少なくとも前記焼成過程における500℃以上の温度において添加することを特徴とする。

この特徴によれば、正極材料 LiFePO_4 の 1 次粒子の結晶成長を抑制して、得られる正極材料の結晶粒子を細粒化することができる。

また、常温から 300℃ないし 450℃に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二段階と、を含む焼成に際し、第一段階の焼成後の原料に加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質を添加した後、第二段階の焼成を行い、少なくともその 500℃以上の温度において、水素および／または水分（水または水蒸気）を添加する場合には、第 2 の態様の効果に加え、生じる LiFePO_4 の 1 次粒子を効率的に細粒化させ、さらに均一かつ安定に導電性炭素を LiFePO_4 粒子上に析出させ、高い正極性能を得ることができる。この過程において、水素（水分から生じる水素を含む）が加熱により、融解・熱分解する導電性炭素前駆物質に接触すると、恐らくは水素付加反応により、該物質の融液粘性を低下させるため、さらに良好な炭素析出状態を実現できる。

また、常温から 300℃ないし 450℃に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二段階と、を含む焼成に際し、導電性炭素を、第一段階の焼成前の原料に添加して焼成を行うとともに、加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質を、第一段階の焼成後の原料に添加した後、第二段階の焼成を行い、少なくともその 500℃以上の温度域において、水素および／または水分（水または水蒸気）を添加する場合にも、第 3 の態様の効果に加え、生じる LiFePO_4 の 1 次粒子を効率的に細粒化させ、さらに均一かつ安定に導電性炭素を LiFePO_4 粒子上に析出させ、より高い正極性能を得ることができる。

また、常温から 300℃ないし 450℃に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二段階と、を含む焼成に際し、導電性炭素を、第一段階の焼成前の原料に添加して焼成を行い、少なくとも第二段階の焼成の 500℃以上の温度域において、水素および／または水分（水または水蒸気）を添加する場合には、第 4 の態様の効果に加え、生じる LiFePO_4 の 1 次粒子を効率的に細粒化させることが可能である。

- また、第 9 の態様によれば、原料の焼成が不十分で最終製品にまで化学変化しなかったり、中間生成物が残留したりする恐れはなく、焼成によって目的の正極材料を原料から確実に合成できる。水素および／または水分は、強い結晶成長抑制作用、および加熱分解により導電性炭素を析出する物質の LiFePO_4 への
- 5 付着状態を改善する強い作用を持つとともに、取り扱いが容易であり、しかも安価であるため、効率的である。さらに、前記加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質が、ピッチューメン類であり、その中でも特に、軟化温度が 80°C から 350°C の範囲にあり、加熱分解による減量開始温度が 350°C から 450°C の範囲にあり、かつ、 500°C から 800°C の加熱分解・焼成により導電性炭素を生じ
- 10 得る石炭ピッチである場合には、かかる石炭ピッチが第二段階の焼成中に加熱により融解・熱分解する過程で、少なくとも 500°C 以上の温度域において、水素および／水分（水または水蒸気）に接触することになるため、得られる LiFePO_4 粒子上に析出する導電性炭素の析出状態が、正極性能上、より良好な状態に改善される。
- 15 また、前記加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質が、糖類であり、その中でも特に 250°C 以上 500°C 未満の温度域において分解を起こし、かつ 150°C から分解までの昇温過程において一度は少なくとも部分的に融液状態をとり、さらに 500°C 以上 800°C 以下までの加熱分解・焼成によって導電性炭素を生じ得る糖類（例えばデキストリン等）である場合にも、かかる糖類が、第二
- 20 段階の焼成中に加熱により融解・熱分解する過程で、少なくとも 500°C 以上の温度域において、水素および／水分（水または水蒸気）に接触することになるため、得られる LiFePO_4 粒子上に析出する導電性炭素の析出状態が、正極性能上、より良好な状態に改善される。

なお、本発明において、気体である水素や水蒸気を「添加する」ことには、水素等のガスの存在下（つまり、水素雰囲気下等）で原料の焼成を行うことが含まれる。また、以上において、焼成中に添加する水素としては、1 次原料である金

属鉄と溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物（リン酸、五酸化リン、リン酸二水素アンモニウム等）とを反応させたときに副生成する水素を利用することもできる。

本発明の第10の態様に係る2次電池は、第1から第9のいずれか1つの方法により製造された2次電池用正極材料 LiFePO_4 を構成要素に持つことを特徴とする。

本発明方法によって製造された正極材料 LiFePO_4 を用いた2次電池は、実用レベルの電圧効率と有効電池放電容量を有する2次電池である。

10 図面の簡単な説明

図1は、2次電池の充放電挙動の説明に供する模式図であり、符号10は負極、符号20は電解質、符号30は正極、符号40は外部回路、符号Cは充電時、符号Dは放電時を示す。

図2は、実施例1の1次反応生成物のX線回折結果を示すグラフ図面である。

15 図3は実施例1の仮焼成後中間体のX線回折結果を示すグラフ図面である。

図4は、実施例1の正極材料のX線回折結果を示すグラフ図面である。

図5は、実施例1で得たコイン型2次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図6は、実施例2の仮焼成後中間体のX線回折結果を示すグラフ図面である。

20 図7は、実施例2の正極材料のX線回折結果を示すグラフ図面である。

図8は、実施例2で得たコイン型2次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図9は、実施例3の正極材料のX線回折結果を示すグラフ図面である。

25 図10は、実施例3で得たコイン型2次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図11は、実施例4の正極材料のX線回折結果を示すグラフ図面である。

図 1 2 は、実施例 4 で得たコイン型 2 次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

図 1 3 は、実施例 5 の正極材料の X 線回折結果を示すグラフ図面である。

図 1 4 は、実施例 5 で得たコイン型 2 次電池の充放電特性を示すグラフ図面である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の 2 次電池用正極材料の製造方法は、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、水と、金属鉄とを混合し金属鉄を溶解させた後、炭酸リチウム、水酸化リチウムまたはその水和物を添加し、生じた反応生成物を焼成することによって実施される。

本発明における 2 次電池用正極材料は、例えばリチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等のリチウム系 2 次電池の正極材料として好適に使用できる。なお、本発明において「 LiFePO_4 」と略同義に用いられる「正極材料」の語は、 LiFePO_4 そのものを意味するほか、 LiFePO_4 粒子の表面に導電性炭素が析出した状態や、 LiFePO_4 粒子と導電性炭素が混合された状態も含む意味で用いる場合がある。

LiFePO_4 は結晶骨格構造 [斜方晶 Pnma (オリビン型)] が電気化学的酸化還元によってほとんど変化しないため、繰返し充放電が可能なアルカリ金属系 2 次電池用の正極材料として用いることができる。正極材料としては、これらの物質のそのままの状態は放電状態に相当し、電解質との界面での電気化学的酸化によって、アルカリ金属 Li の脱ドーブを伴いながら中心金属元素 Fe が酸化され、充電状態になる。充電状態から電気化学的還元を受けると、アルカリ金属 Li の再ドーブを伴いながら中心金属元素 Fe が還元され、元の放電状態に戻る。

正極材料の原料としては、溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物、金属鉄、リチウム源となる化合物および水が用いられる。これらの原料中のリン：鉄：リ

チウムのモル比を 1 : 1 : 1 となるように調整することにより、焼成過程での不純物の生成と正極材料への混入を極力抑えることができる。

前記溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物としては、例えばリン酸 H_3PO_4 、五酸化リン P_2O_5 、リン酸二水素アンモニウム $NH_4H_2PO_4$ 、リン酸水素
5 ニアンモニウム $(NH_4)_2HPO_4$ 等を用いることができる。これらの中でも鉄を溶解する段階で比較的強い酸性下に保つことができるものとして、リン酸、五酸化リン、リン酸二水素アンモニウムが好ましい。これらには市販の試薬を利用できるが、原料としてリン酸を用いる場合には、化学量論的に厳密を期するために予め滴定により純度を正確に求め、ファクターを算出しておくことが好ましい。

10 リチウム源となる化合物としては、焼成後に Li のみ目的の正極材料中に残留するような化合物 (Li 含有分解揮発性化合物) を選択することが好ましく、例えば水酸化リチウム $LiOH$ 等の水酸化物、炭酸リチウム Li_2CO_3 等の炭酸塩のほか、 Li の有機酸塩等も Li 含有分解揮発性化合物として使用できる。なお、これらにおいては、その水和物を用いることも可能である (例えば、 $LiOH \cdot$
15 H_2O 等)。

また、 Fe 導入用の原料としては、安価で入手が容易な 1 次原料である金属鉄を用いることができる。金属鉄は、 $200 \mu m$ 以下、好ましくは $100 \mu m$ 以下の粒径のものを用いることが好ましい。

上記原料の混合に際しては、まず、リン酸などの、溶液中でリン酸イオンを遊
20 離する化合物と金属鉄と水を混合し、金属鉄を十分に溶解させて反応させる。金属鉄を溶解させるための操作として、例えば、搥潰および／または加熱 (還流など) を行うことができる。

搥潰操作は、溶液中の金属鉄にせん断力を加え、表面を更新させることにより金属鉄を溶解させる目的で行うものであり、これにより正極材料の収率を向上さ
25 せ得る。搥潰は、自動搥潰機、ボールミル、ビーズミルなどを用い、搥潰装置の効率にもよるが、例えば 30 分から 10 時間程度の時間をかけて行うことが好ま

しい。さらに、完全に溶解反応を進行させるには、超音波照射を行うことも効果がある。

また、加熱操作により、金属鉄の還元溶解反応が促進されるので、正極材料の収率を向上させ得る。加熱は、鉄の酸化を回避するため、例えば不活性ガス中での還流などにより実施することが好ましい。還流では、比較的大型化が困難な機械的微粉碎操作が不要になるため、大量生産を行う上で特に有利であると考えられる。

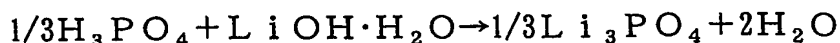
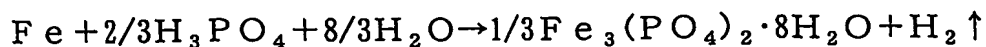
また、金属鉄を溶解させる場合に、シュウ酸や塩酸などの揮発性の酸を添加して酸濃度を上げたり、あるいは、酸素、過酸化水素、ハロゲン（臭素、塩素など）、もしくは次亜塩素酸、さらし粉などのハロゲン酸化物等の揮発性の酸化剤を共存させることができる。また、酸化能と酸性を兼ね備えた揮発性酸である硝酸を添加することも効果がある。これらは、金属鉄から鉄(II)イオンへの酸化に対し、等量以下となる量で作用させることが好ましい。これにより、金属鉄のリン酸等の溶液への溶解反応を促進させることが可能となる一方で、これらの揮発性酸、酸化剤等は焼成過程で除去されるため正極材料中には残存しない。

また、酸添加による焼成前駆体合成反応の際、超音波照射を行うことにより反応を促進させることが可能である。これは反応進行に伴って金属鉄表面に生じる反応生成物の局所剥離を超音波照射が促進するためと考えられる。なお、自動撹潰機や遊星ボールミルに比べ微粉碎効果が高いビーズミル型合成装置を用いることにより同様の効果が期待される。

次に、鉄を溶解させた溶液にリチウム源としての水酸化リチウム等を添加する。リチウム源を添加した後も、必要に応じてさらに粉碎、撹潰を行うことが好ましい。

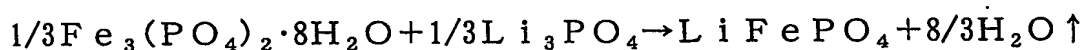
本発明製造方法において、原料として、鉄とリン酸と水酸化リチウム水和物を用いた場合の反応過程は以下の通りであると考えられる。

焼成前反応過程の反応（水溶液中反応）：



この焼成前反応過程で発生する水素ガスは回収しておき、後述する焼成時の所定温度域において添加することができる。上記反応において、1次反応生成物となる $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ と Li_3PO_4 を焼成することにより、次の反応に従い LiFePO_4 に変化する。

焼成過程の反応：



焼成は、一般に採用されるような300～900℃に至る焼成過程において、適切な温度範囲及び時間を選んで実施することができる。また、焼成は、酸化態不純物の生成防止や、残存する酸化態不純物の還元を促すため、酸素ガス不存在下（すなわち、例えばアルゴン、窒素、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中）で行うことが好ましい。

なお、原料に酸（例えばシュウ酸、塩酸など）を添加した場合、焼成前反応過程の反応（水溶液中反応）は前記とは異なる経路をとる。すなわち、酸添加によって得られた焼成前駆体中では、これらを添加しない場合と異なる生成物（例えばシュウ酸添加の場合はシュウ酸第一鉄2水和物とリン酸リチウム、塩酸添加の場合は塩化第一鉄4水和物と塩化リチウム）が生じる。2座配位子となるシュウ酸の場合は、錯体安定度が高いこと、また、塩酸の場合はリン酸より強い酸であることが、それぞれの焼成前駆体中の生成化学種を変化させる要因であると考えられる。また、これらの酸添加によって焼成前駆体中に残留する金属鉄の量を低下させることができる。

本発明製造方法においては、導電性炭素や導電性炭素前駆物質（加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質）を添加して焼成を行うことができる。

導電性炭素としては、例えば、黒鉛質炭素、無定形炭素等を挙げることができる。ここで、黒鉛質炭素や無定形炭素には、いわゆる、すす、カーボンブラック

なども含まれる。

- また、導電性炭素前駆物質としては、例えば、ピチューメン類（いわゆるアスファルト；石炭や石油スラッジから得られるピッチ類を含む）、糖類、スチレンー
ジビニルベンゼン共重合体、ABS樹脂、フェノール樹脂、その他芳香族基を有
5 する架橋高分子などが挙げられる。これらの中でも、ピチューメン類（特に、精
製された、いわゆる石炭ピッチ）および糖類が好ましい。これらのピチューメン
類や糖類は加熱分解によって導電性炭素を生じて正極材料に導電性を付与する。
特に、精製された石炭ピッチは、非常に安価であり、かつ焼成中に融解して焼成
中の原料粒子の表面に均一に広がり、また熱分解過程を経て比較的低温（650℃
10 ～800℃）での焼成後、高い導電性を発現する炭素析出物となる。また、糖類
の場合は、糖類に含まれる多くの水酸基が原料および生じた LiFePO_4 粒子
表面に強く相互作用することにより、結晶成長抑制作用も併せ持つため、糖類を
用いることによって、より優れた結晶成長抑制効果と導電性付与効果を得ること
ができるからである。
- 15 ここで、精製石炭ピッチとしては、軟化温度が80℃から350℃の範囲内に
あり、熱分解による減量開始温度が350℃から450℃の範囲内にあり、50
0℃以上800℃以下までの加熱分解・焼成により、導電性炭素を生成するもの
が好適に用いられる。正極性能をより高めるためには、軟化温度が200℃～3
00℃の範囲内にある精製石炭ピッチがより好ましい。また、精製石炭ピッチの
20 含有不純物としては、正極性能に悪影響を与えることがないものが良いことは言
うまでもないが、特に灰分が5000ppm以下であることが好ましい。
- さらに、糖類としては、250℃以上500℃未満の温度域において分解を起
こし、かつ150℃から前記温度域までの昇温過程において一度は少なくとも部
分的に融液状態をとり、さらに500℃以上800℃以下までの加熱分解・焼成
25 によって導電性炭素を生成する糖類が特に好ましい。かかる特定の性質を有する
糖類は、融解により加熱反応中の LiFePO_4 粒子の表面に好適にコートされ、

加熱分解後生じた LiFePO_4 粒子表面に導電性炭素を良好に析出するとともに、この過程で上記したように結晶成長を抑制するからである。ここで、良好な導電性を生じさせるために、加熱分解温度は、好ましくは 570°C 以上 850°C 以下、より好ましくは 650°C 以上 800°C 以下に設定できる。また、上記糖類

5 は加熱分解によって、該糖類の焼成前の乾燥重量に対し、少なくとも15重量%以上、好ましくは20重量%以上の導電性炭素を生じ得るものがよい。これは、生じる導電性炭素の量的な管理を容易にするためである。以上のような性質を有する糖類としては、例えばデキストリンなどのオリゴ糖や、可溶性でんぷん、加熱により融解しやすい架橋の少ないでんぷん（例えば50%以上のアミロースを

10 含むでんぷん）等の高分子多糖類が挙げられる。

上記導電性炭素や、精製石炭ピッチ、糖類に代表される導電性炭素前駆物質は、適切なタイミングで原料（中間生成物を含む）中に混合して添加される。添加時には、必要に応じて原料と十分に混合するための操作、例えば粉碎や混練を行うこともできる。

15 導電性炭素や導電性炭素前駆物質は、生じる正極材料中において、導電性炭素の重量濃度が0.1%以上10%以下、好ましくは0.5%以上7%以下、より好ましくは1%以上5%以下となるように添加することができる。

本発明方法において、焼成は、一連の昇温およびこれに引き続く温度保持過程の一回のみにより実施する方式に限らず、例えば第一段階のより低温域での焼成

20 過程（通例常温～ 300°C ないし 450°C の温度範囲；以下、「仮焼成」と記すことがある）、および第二段階のより高温域での焼成過程[通例常温～焼成完了温度（ 500°C ないし 800°C 程度）；以下、「本焼成」と記すことがある]の2段階に分けて行うこともできる。この場合、以下のタイミングで導電性炭素や導電性炭素前駆物質の混合を行うことにより、得られる正極材料の性能をより向上させるこ

25 とができる。

仮焼成においては、正極材料の原料が加熱により最終的な正極材料に至る中間

的な状態まで反応し、その際、多くの場合は熱分解によるガス発生を伴う。仮焼成の終了温度としては、発生ガスの大部分が放出し終わり、かつ最終生成物の正極材料に至る反応が完全には進行しない温度（すなわち、より高温域での第二段階の本焼成時に LiFePO_4 中の構成元素の再拡散・均一化が起こる余地を残した温度）が選択される。

仮焼成に続く本焼成では、構成元素の再拡散・均一化が起こるとともに、正極材料への反応が完了し、しかも焼結などによる結晶成長を極力防げるような温度域まで昇温および温度保持がなされる。

導電性炭素前駆物質、特に加熱により融解する石炭ピッチや糖類を用いる場合は、仮焼成前の原料に添加することも可能であるが（この場合でも相応の正極性能向上効果が得られる）、さらに高性能の正極材料を得るには、仮焼成後の原料（既に原料からのガス発生の大半が終了し、中間生成物となった状態）に添加し、本焼成を行うことがより好ましい。つまり、焼成過程における仮焼成と本焼成との間に、原料への導電性炭素前駆物質の添加工程を設けることになる。

これにより、加熱により融解・熱分解する石炭ピッチや糖類等の物質が、原料から発生するガスにより発泡することを防ぎ、より均一に LiFePO_4 の表面に熔融状態で広がり、より均一に熱分解炭素を析出させることができる。

これは以下の理由による。

すなわち、仮焼成において1次反応生成物の分解により発生するガスの大半が放出されてしまう結果、本焼成ではガスの発生が殆ど起こらず、仮焼成後のタイミングで導電性炭素前駆物質を添加することにより、均一な導電性炭素の析出が可能になる。このため、得られる正極材料の表面導電性がさらに良好になり、また接触が強固に安定化される。これに対し、仮焼成前の原料に導電性炭素前駆物質を添加すると、仮焼成中に原料から旺盛に発生するガスにより、融解状態でまだ完全には熱分解していない導電性炭素前駆物質が発泡し、均一な析出が妨げられる。

また、既に導電性を有し、加熱による重量減少、形態変化やガス発生が最早殆ど起こらなくなった炭素（導電性炭素；例えば、スス、カーボンブラックなどの黒鉛質炭素や無定形炭素など）を添加する場合は、仮焼成前の原料にこれらの所定量を混合し、仮焼成から一連の焼成過程を開始することが好ましい。これにより、加熱反応する原料と該導電性炭素との接触時間を長く取ることができ、その間に反応によって生じる LiFePO_4 の構成元素の拡散により、導電性炭素の粒界に LiFePO_4 が入り込み、より均一で安定な炭素- LiFePO_4 複合体を形成するとともに、 LiFePO_4 粒子同士の焼結を効果的に防止できるからである。

10 また、導電性炭素前駆物質、例えば加熱により融解・熱分解する石炭ピッチや糖類等の物質と、導電性炭素との両方を添加することは、高い正極性能を持つ正極材料を得る上で有効である。この場合、導電性炭素は仮焼成前の原料に添加し、加熱により融解・熱分解する石炭ピッチや糖類等の物質は仮焼成後の原料に添加することが好ましい。

15 本発明のさらに好ましい態様においては、所定量の水素や水分（水、水蒸気等）を継続的に炉内に不活性ガスとともに供給しながら原料を焼成する。例えば、焼成過程の全時間に渡って、または特に 500°C 以下から焼成完了までの温度、好ましくは 400°C 以下から焼成完了までの温度、より好ましくは 300°C 以下から焼成完了までの焼成温度において、水素や水分を添加することができる。

20 気体である水素を用いる場合、一般に採用されるような $300\sim 900^\circ\text{C}$ に至る焼成過程において、適切な温度範囲及び時間を選んで必要十分な量の水素を供給でき、 LiFePO_4 表面の酸素原子への付加や脱酸素、 LiFePO_4 の還元等を効果的に起こすことが可能である。

本発明方法では、水素は、第二段階の焼成時の、少なくとも 500°C 以上の温度範囲において添加することができる。例えば第二段階の焼成時の好ましくは 500°C 以下から焼成完了温度までの温度範囲にわたって、より好ましくは 40

0℃以下から焼成完了温度まで、望ましくは300℃以下から焼成完了温度までの範囲（例えば、ほぼ焼成期間全域）にわたって添加することができる。この範囲においては、恐らくは後述する理由から、結晶成長の抑制が効果的に起こる。

さらに、第一段階の焼成時においても水素を添加すると、その還元性により LiFePO_4 の酸化が防止できる等の効果が期待できる。

上記温度範囲における雰囲気中の水素の体積濃度は、およそ0.1%以上20%以下とすることができ、1%以上10%以下とすることが好ましい。これによって、前記遷移金属化合物からなる LiFePO_4 の結晶成長が好適に抑制される。

本発明者らによる研究では、正極材料の原料を、酸素ガス不存在下で水素および／または水分を供給しながら焼成すると、生じる LiFePO_4 の粒子の結晶性にわずかな乱れが生じ、生成する1次粒子がより細粒化されることが判明した。すなわち、水素および水分は有力な結晶成長抑制剤となることが実証された。このメカニズムは未だ明らかではないが、焼成中に原料から合成され、成長する LiFePO_4 の結晶粒子の成長面において、表面酸素原子に水素が結合して水酸基を生じたり、その水酸基から生成した水分子が再脱離したりすることにより、結晶表面構造に乱れや不整合が生じる結果、粒子の成長が抑制されるものと考えられる。

水は、水素と同様に結晶成長抑制効果を有する。その理由は未だ明らかではないが、水素ガス添加時と同様に、原料および正極活物質の表面に水酸基を生じさせ、これが結晶成長を遅らせるためではないかと推定される。また、水蒸気は、導電性炭素または熱分解により導電性炭素を生じ得る物質と高温（約500℃以上）で接触することによって、いわゆる水性ガス反応により水素と一酸化炭素を生じ、この水素によっても結晶成長抑制効果および還元効果が得られる。つまり、水分を連続的に供給し続けた場合、500℃以上の高温域においても、水性ガス反応によって、より多くの水素を確実に、かつ継続的に発生させることが可能であり、結晶成長抑制作用および還元作用を最大限に発揮させることが可能となる。

水分の供給方法としては、炉内に噴霧するか、好ましくは予気化して水蒸気の形で供給する。供給温度範囲および供給量は水素の場合と同様にすることができる。すなわち、水は、第二段階の焼成時の、少なくとも500℃以上から焼成が完了する温度範囲において添加することが好ましい。例えば好ましくは第二段階の焼成時の500℃以下から焼成完了温度までの温度範囲にわたって、より好ましくは400℃以下から焼成完了温度まで、望ましくは300℃程度から焼成完了温度までの範囲（例えば、ほぼ焼成期間全域）にわたって、添加することができる。この範囲においては、恐らくは前記遷移金属化合物の表面酸素原子への水素付加や水酸基形成が良好に起こりやすいため、結晶成長の抑制が効果的に起こると考えられる。なお、第一段階の焼成時に水分を添加することもできる。

上記温度範囲における雰囲気中の水蒸気の体積濃度は、およそ0.1%以上20%以下とすることができ、1%以上10%以下とすることが好ましい。これによって、 LiFePO_4 の結晶成長が好適に抑制される。

また、本焼成中において水素を添加して焼成する場合、添加された水素（水分から生じる水素を含む）が、加熱により融解・熱分解する石炭ピッチや糖類等の導電性炭素前駆物質に接触すると、恐らくは該物質の融液粘性を低下させるため、前述の炭素析出法において、さらに良好な状態を実現できる。例えば、導電性炭素前駆物質として、軟化温度が80℃から350℃の範囲内にあり、熱分解による減量開始温度が350℃から450℃の範囲内にあり、500℃以上800℃以下までの加熱分解により、導電性炭素を生成する精製石炭ピッチを用いる場合、焼成過程で融解状態になった石炭ピッチに水素（水分から生じる水素を含む）が作用すると、その粘性が低下し、流動性が向上して得られる正極材料中で極めて均一かつ被覆厚みの薄い析出状態が実現できる。

本発明製造方法の概要を二段階焼成の場合を例に挙げて示す。

まず、二段階に分けて行われる焼成の第一段階の仮焼成後に導電性炭素前駆物質を添加する場合は、[原料の粉碎、混合、摺潰等を行う工程]、[第一段階の焼成

工程]、[導電性炭素前駆物質の添加（必要に応じて、粉碎、混合、摺潰等を行うこともできる）]、[第二段階の本焼成工程]の順に実施される。

また、二段階に分けて行われる焼成の第一段階の仮焼成前に導電性炭素を添加し、かつ第一段階の仮焼成後に導電性炭素前駆物質を添加する場合は、[導電性炭素の添加を行う工程（原料とともに粉碎、混合、摺潰等を行うこともできる）]、
5 [第一段階の仮焼成工程]、[導電性炭素前駆物質の添加（必要に応じて、原料（中間体）とともに粉碎、混合、摺潰等を行うことができる）]、[第二段階の本焼成工程]の順に実施される。

さらに、二段階に分けて行われる焼成の第一段階の仮焼成前に導電性炭素を添加する場合は、[導電性炭素の添加を行う工程（必要に応じて原料とともに粉碎、混合、摺潰等を行うこともできる）]、[第一段階の仮焼成工程]、[必要に応じて原料（中間体）の粉碎、混合、摺潰等を行う工程]、[第二段階の本焼成工程]の順に実施される。
10

以上において、水素または水分を添加する場合は、少なくとも第二段階の本焼成工程の一部において、好ましくは第二段階の本焼成工程全域において、さらに望ましくは、これに加えて第一段階の仮焼成工程の少なくとも一部においても添加される。また、先に述べたように、焼成中に添加する水素としては、1次原料である金属鉄と溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物（リン酸、五酸化リン、リン酸水素二アンモニウム等）を反応させて焼成前駆体を合成した時に副生成する水素を利用することもできる。その際、一連の工程を繰り返して数バッチ製造する場合には、焼成工程と次のバッチの焼成前駆体合成工程を同時に行えるため、後者で発生する水素を前者で利用することも可能である。
15
20

以上のようにして得られる本発明の正極材料を使用した2次電池としては、例えば、金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等を挙げることができる。
25

以下、リチウムイオン電池を例に挙げ、2次電池の基本構成を説明する。リチ

ウムイオン電池は、俗にロッキングチェア型とか、シャトルコック（バトミントンの羽根）型などと言われるように、充放電に伴い、負極、正極活物質の間を Li^+ イオンが往復することを特徴とする2次電池である（図1参照）。充電時には負極（現行系は黒鉛などのカーボンが用いられる）の内部に Li^+ イオンが挿入されて層間化合物を形成し（この時、負極カーボンが還元され、 Li^+ の抜けた正極が酸化される）、放電時には、正極の内部に Li^+ イオンが挿入されて鉄化合物ーリチウムの複合体を形成する（この時、正極の鉄が還元され、 Li^+ の抜けた負極は酸化されて黒鉛等に戻る）。 Li^+ イオンは充放電の間、電解質中を往復し、同時に電荷を運ぶ。電解質としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの環状有機溶媒と、例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状有機溶媒との混合溶液に、例えば LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 等の電解質塩類を溶解させた液状電解質、これらの液状電解質を高分子ゲル状物質に含浸させたゲル電解質、部分架橋ポリエチレンオキシドに前記電解質を含浸させたもの等の固体ポリマー電解質等が用いられる。液状電解質を用いる場合には、正極と負極が電池内で短絡しないようにポリオレフィン製の多孔質隔膜（セパレータ）をそれらの間に挟んで絶縁させる。正極および負極は、正極材料および負極材料にそれぞれカーボンブラック等の導電性付与剤を所定量加え、例えばポリ4弗化エチレンやポリ弗化ビニリデン、フッ素樹脂等の合成樹脂、エチレンプロピレンゴムなどの合成ゴム等の結着剤および必要な場合はさらに極性有機溶媒を加えて混練、薄膜化させたものを用い、金属箔や金属網等で集電して電池が構成される。一方、負極に金属リチウムを用いた場合、負極では $\text{Li}(\text{O})/\text{Li}^+$ の変化が充放電とともに起こり、電池が形成される。

以上のように、本発明によれば、安価で入手が容易な1次原料から直接高純度で高活性な2次電池用正極材料 LiFePO_4 を製造することができる。しかも、製造過程で沈澱の濾別などの煩雑な処理操作は必要としない。したがって、本発

明の製造方法は、工業的な規模での2次電池用正極材料の製造において十分に利用可能な実用性の高い製造技術である。

また、本発明方法によって製造された正極材料 LiFePO_4 を用いた2次電池は、実用レベルの十分な電圧効率と有効電池放電容量を有する2次電池である。

5 次に、実施例等により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって制約されるものではない。

実施例 1

(1) 正極材料の調製：

正極材料 LiFePO_4 を、以下の手順で合成した。

10 4.5 gの鉄粉[325メッシュ(44 μm)アンダー(純度99.9%)：株式会社ニラコ製]に、9.2901 gの85% H_3PO_4 (和光純薬工業株式会社製)を加え、自動擂潰機により擂潰しながら2時間溶解反応させた(擂潰中に粘度が上昇した場合は蒸留水を加え、粘度を下げて擂潰を継続した)。

15 得られた反応物を、さらに遊星ボールミルで2時間微粉碎した後、3.381 gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加えて遊星ボールミルで1時間粉碎を行った。次に、エバポレーターで水分を除去し、デシケータ中で二日間真空乾燥した後、0.6630 gの石炭ピッチ(アドケムコ社製・250℃軟化品)を添加して手動で5分間擂潰を行い、1次反応生成物(焼成前駆体)を得た。

20 仮焼成は、窒素雰囲気下、400℃で5時間行った。空冷後、炉より取出し、手動で5分間擂潰した(仮焼成後中間体)。

本焼成は、窒素雰囲気下、300℃に5時間保持した後、725℃で10時間行った。これにより、目的の正極材料を得た。

25 上記1次反応生成物、仮焼成後中間体および正極材料について、X線回折を行った。その結果を図2～図4にそれぞれ示す。合成された正極材料は、X線回折によりオリビン型結晶構造を有する LiFePO_4 であると同定された。

また、X線回折の結果、仮焼成後中間体(図3)では金属鉄が残存していたが、

本焼成後の正極材料（図4）では金属鉄のピークはほとんど消滅していた。また、本焼成後の正極材料の表面を電子顕微鏡で観察したところ、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細な粒状結晶の凝集物（約 $1\mu\text{m}$ 前後）が見られ、粒状結晶の大きさのばらつきや針状結晶の存在はほとんど認められず、均一な結晶形成が行われたことが示された。

得られた正極材料についての元素分析結果を以下に示す。

＜元素分析結果＞（Pを基準：モル比）

Li : Fe : P = 0.987 : 0.989 : 1

C 4.35重量%

（2）2次電池の調製：

この正極材料と、導電性付与材としてのアセチレンブラック〔デンカブラック（登録商標）；電気化学工業株式会社製、50％プレス品〕と、結着材としての未焼成PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粉とを重量比で70.6／24.4／5となるように混合・混練して、厚さ0.7mmのシート状に圧延し、これを直径1.0cmに打抜いたペレットを正極とした。

ステンレス製コイン電池ケース（型番CR2032）に金属チタン網、金属ニッケル網をそれぞれ正負極集電体としてスポット溶接し、前記正極及び金属リチウム箔負極を多孔質ポリエチレン製隔膜セルガード3501（セルガード社製）を介して組入れ、電解液として1MのLiPF₆を溶解したジメチルカーボネート／エチレンカーボネートの1／1混合溶液を満たして封入し、コイン型リチウム2次電池を作製した。正負極、隔膜、電解液等の一連の電池組立ては、アルゴン置換されたグローブボックス内で行った。

以上のようにして得た正極材料を組み込んだ2次電池について、正極ペレットの見かけ面積当たりの電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、3.0V～4.0Vの作動電圧範囲で充放電を繰り返したところ、1～11サイクルの初期放電容量は図5に示すとおりであった（初期放電容量は、生成物中の正極活物質質量で規格化した）。

また、10サイクル経過時点での放電容量は、124.5mAh/gであり、それ以後も増加が続き、20サイクル後には131.0mAh/gとなった。

実施例 2

(1) 正極材料の調製：

5 正極材料 LiFePO_4 を、以下の手順で合成した。

4.5gの鉄粉[325メッシュ(44 μm)アンダー(純度99.9%)：株式会社ニラコ製]に、9.2901gの85% H_3PO_4 (和光純薬工業株式会社製)を加え、自動撹潰機により撹潰しながら2時間溶解反応させた(撹潰中に粘度が上昇した場合は蒸留水を加え、粘度を下げて撹潰を継続した)。

10 得られた反応物(焼成前駆体)を、遊星ボールミルで2時間微粉碎した後、3.381gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加えて遊星ボールミルで1時間粉碎を行った後、エバポレーターで水分を除去し、デシケーター中で二日間真空乾燥した。

仮焼成は、窒素雰囲気下、400℃で5時間行った。空冷後、炉より取出し、0.6630gの石炭ピッチ(アドケムコ社製・250℃軟化品)を添加して手
15 動で5分間撹潰を行った(仮焼成後中間体)。

本焼成は、窒素雰囲気下、300℃に5時間保持した後、725℃で10時間行った。これにより、目的の正極材料を得た。

上記仮焼成後中間体および正極材料について、X線回折を行った。その結果を図6および図7にそれぞれ示す。合成された正極材料は、X線回折によりオリビ
20 ン型結晶構造を有する LiFePO_4 であると同定された。

また、X線回折の結果、仮焼成後中間体(図6)では金属鉄が残存していたが、焼成後の正極材料(図7)では金属鉄のピークはほとんど消滅していた。また、本焼成後の正極材料の表面を電子顕微鏡で観察したところ、0.5 μm 以下の微細な粒状結晶の凝集物(約1 μm 前後)が見られ、粒状結晶の大きさのばらつき
25 や針状結晶の存在はほとんど認められず、均一な結晶形成が行われたことが示された。

得られた正極材料についての元素分析結果を以下に示す。

＜元素分析結果＞（Pを基準；モル比）

Li : Fe : P = 0.997 : 0.989 : 1

C 3.96重量%

5 (2) 2次電池の調製：

得られた正極材料について、実施例1と同様にして2次電池を調製した。この2次電池について、正極ペレットの見かけ面積当たりの電流密度 0.5 mA/cm^2 にて、 $3.0\text{ V} \sim 4.0\text{ V}$ の作動電圧範囲で充放電を繰り返したところ、1～10サイクルの初期放電容量は図8に示すとおりであった（初期放電容量は、生成物中の正極活物質質量で規格化した）。

また、10サイクル経過時点での放電容量は、 144.7 mAh/g であり、それ以後も増加がつづき、20サイクル後には 147.2 mAh/g となった。

以上、実施例1および実施例2に示されるように、本発明方法によれば、安価で入手が容易な1次原料から、オリビン型リン酸鉄リチウム LiFePO_4 を直接合成できることが示された。実施例で得られた正極材料の放電容量については、改善の余地が若干残されているが、本発明製造方法は、 LiFePO_4 の新しい合成法として利用し得る十分な実用性を備えた方法であると評価できる。また、実施例1と実施例2との比較では、仮焼成前のタイミングで石炭ピッチを添加した実施例1よりも、仮焼成後のタイミングで石炭ピッチを添加した実施例2の方が放電容量が大きくなった。このことから、放電容量を向上させる手段として、導電性炭素前駆物質の混合および添加タイミングの制御等が有効であることも示された。

実施例3

(1) 正極材料の調製：

25 正極材料 LiFePO_4 を、以下の手順で合成した。

1.5 gの鉄粉〔325メッシュ（ $44\text{ }\mu\text{m}$ ）アンダー（純度99.9%）：株式

会社ニラコ製] に、3.0967 g の 85 % H_3PO_4 (和光純薬工業株式会社製) と 1.1191 cc の塩酸 (Li、Fe および PO_4 に対し略等モル添加) をメノウ乳鉢で搗潰しながら 2 時間粉碎反応させた。その際、適宜純水を滴下して粘性を下げ、粉碎を続けた後、ビーカーに移して超音波照射を 40 分間実施して反応を進行させた。その後、遊星ボールミルにて 2 時間粉碎し、水酸化リチウム 1.1270 g を添加して遊星ボールミルで 1 時間粉碎を行った。その後、エバポレーターで水分除去を行い、真空デシケータで 1 日乾燥して焼成前駆体を得た。

この焼成前駆体について、X線回折を行ったところ、リン酸第一鉄 8 水和物およびリン酸リチウム以外に塩化第一鉄 4 水和物の生成が認められ、また塩化リチウムの生成も示唆されたが、金属鉄の残存は認められなかった。なお、焼成前駆体についての X線回折結果の図示は省略する。

得られた焼成前駆体に対し、5 % H_2 + 95 % Ar 中 400 °C で 5 時間仮焼成を行い、この仮焼成後中間体に 0.2941 g の石炭ピッチ (アドケムコ社製、250 °C 軟化品) を添加して搗潰後、5 % H_2 + 95 % Ar 中 725 °C で 10 時間本焼成を行い、目的の正極材料を得た。

上記正極材料について、X線回折を行った。その結果を図 9 に示す。合成された正極材料は、X線回折によりオリビン型結晶構造を有する LiFePO_4 であると同定された。また、X線回折の結果、焼成後の正極材料 (図 9) では金属鉄のピークはほとんど消滅していた。また、本焼成後の正極材料の表面を電子顕微鏡で観察したところ、0.5 μm 以下の微細な粒状結晶の凝集物 (約 1 μm 前後) が見られ、粒状結晶の大きさのばらつきや針状結晶の存在はほとんど認められず、均一な結晶形成が行われたことが示された。

得られた正極材料についての元素分析結果を以下に示す。

<元素分析結果> (P を基準 : モル比)

Li : Fe : P = 0.987 : 0.989 : 1
C 4.80 重量%

(2) 2次電池の調製:

この正極材料と、導電性付与材としてのアセチレンブラック〔デンカブラック (登録商標); 電気化学工業株式会社製、50%プレス品〕と、結着材としての未焼成PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 粉とを重量比で72.2:23.8:5となるように混合、搗潰して、厚さ0.6mmのシート状に圧延し、これを直径1.0cmに打抜いたペレットを正極とした。

ステンレス製コイン電池ケース(型番CR2032)に金属チタン網、金属ニッケル網をそれぞれ正負極集電体としてスポット溶接し、前記正極及び金属リチウム箔負極を多孔質ポリエチレン製隔膜セルガード3501 (セルガード社製) を介して組入れ、電解液として1Mの LiPF_6 を溶解したジメチルカーボネート/エチレンカーボネートの1/1混合溶液を満たして封入し、コイン型リチウム2次電池を作製した。正負極、隔膜、電解液等の一連の電池組立ては、アルゴン置換されたグローブボックス内で行った。

以上のようにして得た正極材料を組み込んだ2次電池について、正極ペレットの見かけ面積当たりの電流密度 0.5 mA/cm^2 にて、 $3.0\text{ V}\sim 4.0\text{ V}$ の作動電圧範囲において折り返し定電流条件 (折り返し時に電流オフ区間を1時間挿入した) で充放電を繰り返したところ、1~11サイクルの初期放電容量は図10に示すとおりであった (初期放電容量は、生成物中の正極活物質質量で規格化した)。

また、最大放電容量 (元素分析の炭素量で補正した値) は、 156.1 mAh/g であった。

実施例4

(1) 正極材料の調製:

正極材料 LiFePO_4 を、以下の手順で合成した。

1.5gの鉄粉〔325メッシュ ($44\text{ }\mu\text{m}$) アンダー (純度99.9%): 株式会社ニラコ製〕に、 3.0967 g の85% H_3PO_4 (和光純薬工業株式会社製) と 3.3861 g のシュウ酸 (Li 、 Fe および PO_4 に対し略等モル添加) を

メノウ乳鉢で搗潰しながら2時間粉碎反応させた。その際、適宜純水を滴下して粘性を下げ、粉碎を続けた後、ピーカーに移して超音波照射を30分間実施して反応を進行させた。その後、遊星ボールミルにて2時間粉碎し、水酸化リチウム1.1270gを添加して遊星ボールミルで1時間粉碎を行った。その後、エバポレーターで水分除去を行い、真空デシケーターで1日乾燥して焼成前駆体を得た。

この焼成前駆体について、X線回折を行ったところ、リン酸第一鉄8水和物の結晶ピークは認められず、シュウ酸第一鉄2水和物 $[\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ とリン酸リチウムが生成しており、金属鉄の残存はほとんど認められなかった。なお、焼成前駆体についてのX線回折結果の図示は省略する。

得られた焼成前駆体に対し、5% H_2 +95%Ar中400℃で5時間仮焼成を行い、この仮焼成後中間体に0.2941gの石炭ピッチ（アドケムコ社製、250℃軟化品）を添加して搗潰後、5% H_2 +95%Ar中725℃で10時間本焼成を行い、目的の正極材料を得た。

上記正極材料について、X線回折を行った。その結果を図11に示す。合成された正極材料は、X線回折によりオリビン型結晶構造を有する LiFePO_4 であると同定された。

また、X線回折の結果、焼成後の正極材料（図11）では金属鉄のピークはほとんど消滅していた。また、本焼成後の正極材料の表面を電子顕微鏡で観察したところ、0.5 μm 以下の微細な粒状結晶の凝集物（約1 μm 前後）が見られ、粒状結晶の大きさのばらつきや針状結晶の存在はほとんど認められず、均一な結晶形成が行われたことが示された。

得られた正極材料についての元素分析結果を以下に示す。

<元素分析結果>（Pを基準：モル比）

Li : Fe : P = 0.982 : 0.989 : 1

C 4.85重量%

(2) 2次電池の調製:

得られた正極材料について、実施例3と同様にして2次電池を調製した。この2次電池について、正極ペレットの見かけ面積当たりの電流密度 0.5 mA/cm^2 にて、 $3.0\text{ V}\sim 4.0\text{ V}$ の作動電圧範囲において折り返し定電流条件（折り返し時に電流オフ区間を1時間挿入した）で充放電を繰り返したところ、1～11サイクルの初期放電容量は図12に示すとおりであった（初期放電容量は、生成物中の正極活物質量で規格化した）。

また、最大放電容量（元素分析の炭素量で補正した値）は、 144.7 mAh/g であった。

- 10 上記実施例3および実施例4から、原料中の鉄、リチウム、リン酸イオンなどに対し、略等モルの塩酸またはシュウ酸を添加して得られた正極材料については、それぞれ約 156 mAh/g 、約 143 mAh/g の放電容量を得た。前者（実施例3；塩酸添加）は、従来用いられている原料系から得られる導電性炭素析出 LiFePO_4 と同等もしくはそれを超えるレベルの容量であった。後者（実施例4；シュウ酸添加）は、ほぼ同条件で酸を添加しない場合（実施例2）と比較して僅かに小さな値となった。

- 20 また、塩酸またはシュウ酸の添加により合成した焼成前駆体の焼成中においては、それぞれ異なる反応経路でリン酸鉄リチウム正極材料の合成反応が進行すると考えられる。塩酸を添加して合成した焼成前駆体由来の正極材料（実施例3）では、図10に示すように放電容量が 156 mAh/g に達した。このことより、塩化第一鉄、塩化リチウムおよびリン酸を主体とする焼成前駆体から、焼成によって非常に効率的にリン酸鉄リチウムが得られることが判る。一方、シュウ酸を添加して合成した焼成前駆体由来の正極材料の場合（実施例4）は、塩酸添加のように高い放電容量は得られていないが、鉄の溶解を促進する効果が認められた。

25 実施例5

正極材料 LiFePO_4 を、以下の手順で合成した。

化学量論比の鉄粉〔和光純薬工業株式会社製；325メッシュ（ $44\mu\text{m}$ アンダー、純度99.9%以上）〕6.0gと五酸化リン（和光純薬工業株式会社製）12.3868gに純水100mlを加え、水冷冷却管を取り付けたガラス製三角フラスコに入れて、ホットスターラーで100℃に加熱しながら3日間 N_2 ガス中で還流した（以下、本製法を「還流法」と記す）。還流後の内容物に水酸化リチウム4.508gを加えてよく攪拌した。内容物を取り出してエバポレーターで水分除去し、真空デシケーター中で1日乾燥して焼成前駆体を得た。

この焼成前駆体について、X線回折測定を行ったところ、リン酸第一鉄8水和物およびリン酸リチウムの生成が認められ、金属鉄の回折ピークは認められなかった。なお、焼成前駆体についてのX線回折結果の図示は省略する。

得られた焼成前駆体に対し、5% H_2 +95%Ar中400℃で5時間仮焼成を行い、この仮焼成後中間体に1.1764gの石炭ピッチ（アドケムコ社製、250℃軟化品）を添加して搗潰後、5% H_2 +95%Ar中725℃で10時間本焼成を行い、目的の正極材料を得た。

上記正極材料について、X線回折を行った。その結果を図13に示す。合成された正極材料は、X線回折によりオリビン型結晶構造を有する LiFePO_4 であると同定され、残留金属鉄の結晶ピークは認められなかった。

得られた正極材料についての元素分析結果を以下に示す。

<元素分析結果>（Pを基準：モル比）

$\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 0.997 : 1.002 : 1$

C 3.73重量%

（2）2次電池の調製：

得られた正極材料について、実施例3と同様にして2次電池を調製した。この2次電池について、正極ペレットの見かけ面積当たりの電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、3.0V～4.0Vの作動電圧範囲において折り返し定電流条件（折り返し時に電流オフ区間を1時間挿入した）で充放電を繰り返したところ、1～11

サイクルの初期放電容量は図 1 4 に示すとおりであった（初期放電容量は、生成物中の正極活物質質量で規格化した）。

また、最大放電容量（元素分析の炭素量で補正した値）は、1 4 8 . 6 m A h / g であった。

- 5 以上より、還流法によっても遊星ボールミル等で原料を粉碎・反応させた場合と同等の焼成前駆体を合成可能であり、これを焼成することによって高性能の正極材料が得られることが判る。

産業上の利用可能性

- 10 本発明方法により得られる正極材料は、例えば、金属リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等に代表される 2 次電池の正極材料として利用できる。また、この正極材料を使用した 2 次電池は、例えばハイブリット電気自動車等の移動体の駆動用や、携帯電話用等の大電流を要する電源としても適用が期待される。

請求の範囲

1. 溶液中でリン酸イオンを遊離する化合物と、水と、金属鉄とを混合して該金属鉄を溶解させた後、炭酸リチウム、水酸化リチウムまたはその水和物を添加し、生じた反応生成物を焼成して LiFePO_4 を合成することを特徴とする、

5 2次電池用正極材料の製造方法。

2. 請求項1において、前記焼成過程は、常温から 300°C ないし 450°C に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二段階と、を含み、

加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質を、第一段階の焼成後の原料に添加した後、第二段階の焼成を行うことを特徴とする、2次電池用正極材料の製造方

10 法。

3. 請求項2において、導電性炭素を、第一段階の焼成前の原料に添加して焼成を行うことを特徴とする、2次電池用正極材料の製造方法。

4. 請求項1において、前記焼成過程は、常温から 300°C ないし 450°C に至る第一段階と、常温から焼成完了温度に至る第二段階と、を含み、

15 導電性炭素を、第一段階の焼成前の原料に添加して焼成を行うことを特徴とする、2次電池用正極材料の製造方法。

5. 請求項2または請求項3において、前記加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質が、ピチューメン類であることを特徴とする、2次電池用正極材料の製造方法。

20 6. 請求項5において、前記ピチューメン類が、軟化温度 80°C から 350°C の範囲にあり、加熱分解による減量開始温度が 350°C から 450°C の範囲にあり、かつ、 500°C から 800°C の加熱分解・焼成により導電性炭素を析出し得る石炭ピッチであることを特徴とする、2次電池用正極材料の製造方法。

25 7. 請求項2または請求項3において、前記加熱分解により導電性炭素を生じ得る物質が、糖類であることを特徴とする、2次電池用正極材料の製造方法。

8. 請求項7において、前記糖類が、 250°C 以上 500°C 未満の温度域に

において分解を起こし、かつ150℃から分解までの昇温過程において一度は少なくとも部分的に融液状態をとり、さらに500℃以上800℃以下までの加熱分解・焼成によって導電性炭素を生成する糖類であることを特徴とする、2次電池用正極材料の製造方法。

- 5 9. 請求項1ないし請求項8のいずれか1項において、水素、水および水蒸気よりなる群から選ばれる1種または2種以上を、少なくとも前記焼成過程における500℃以上の温度において添加することを特徴とする、2次電池用正極材料の製造方法。

- 10 10. 請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の方法により製造された2次電池用正極材料 LiFePO_4 を構成要素に持つことを特徴とする2次電池。

FIG. 1

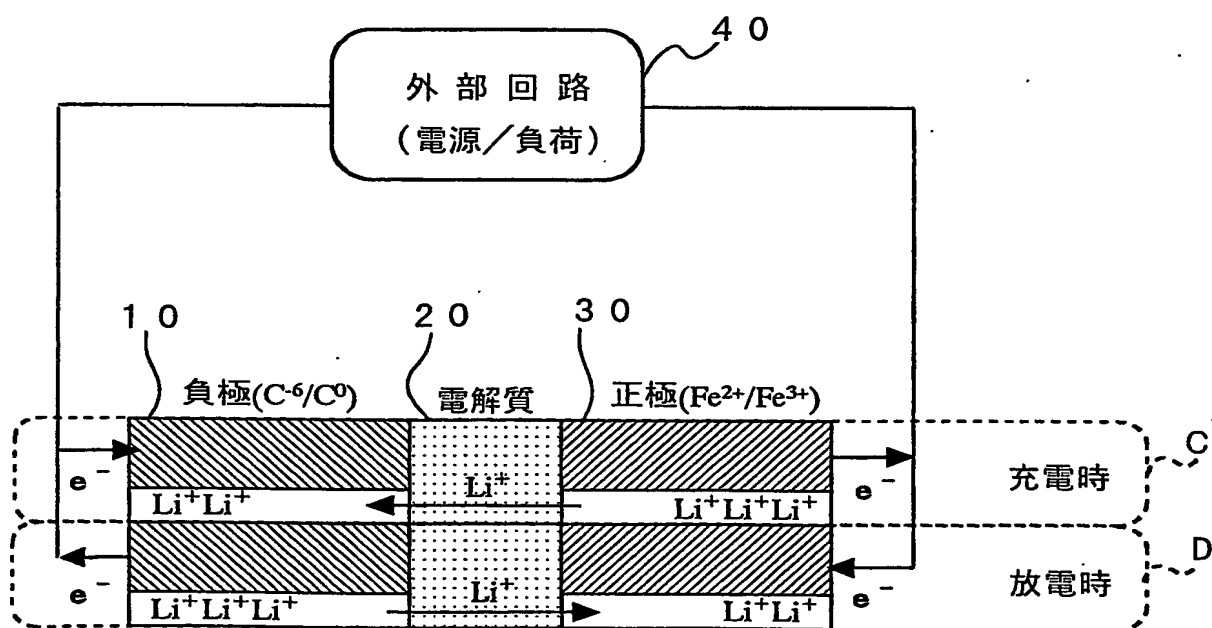


FIG. 2

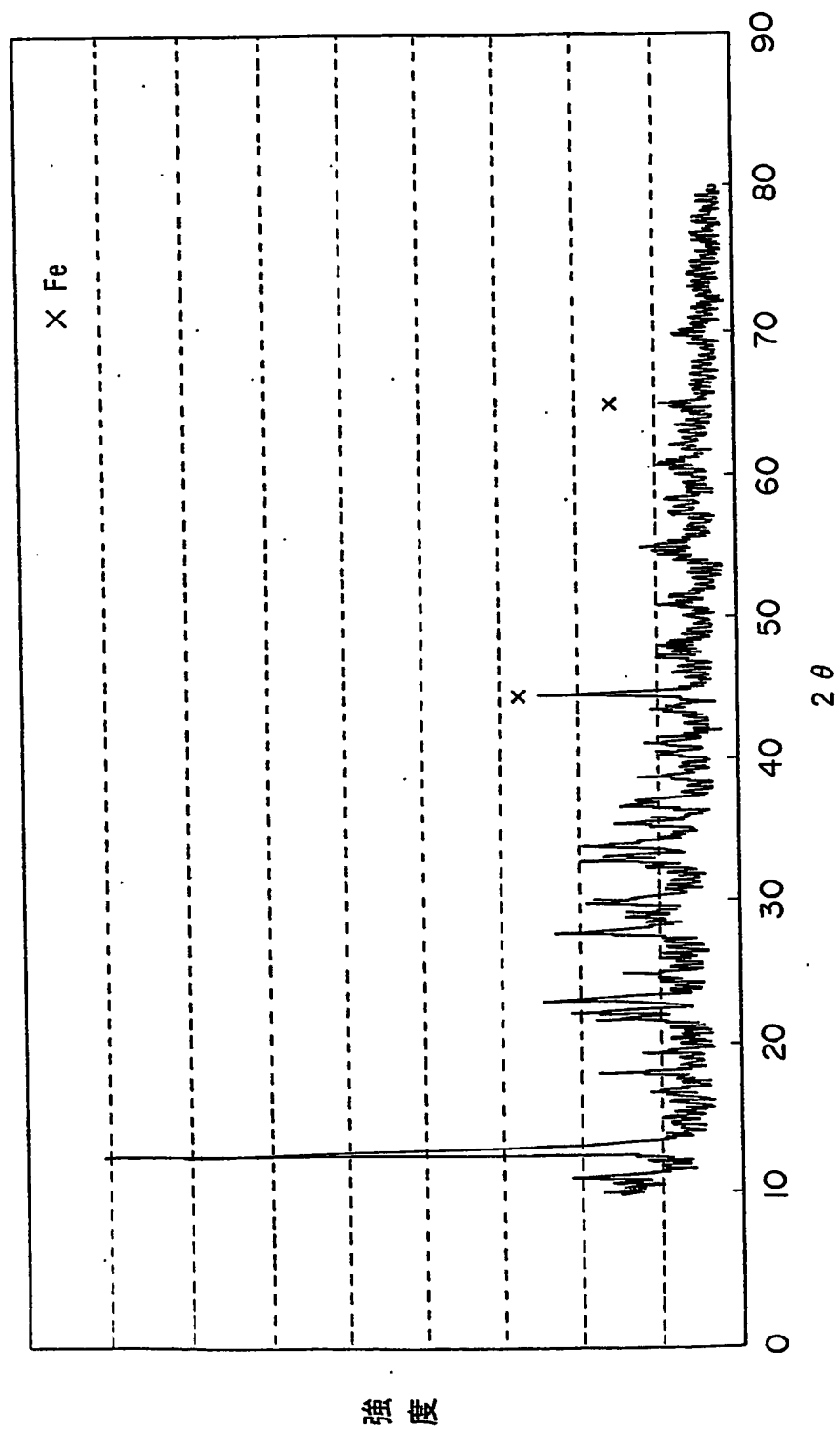


FIG. 3

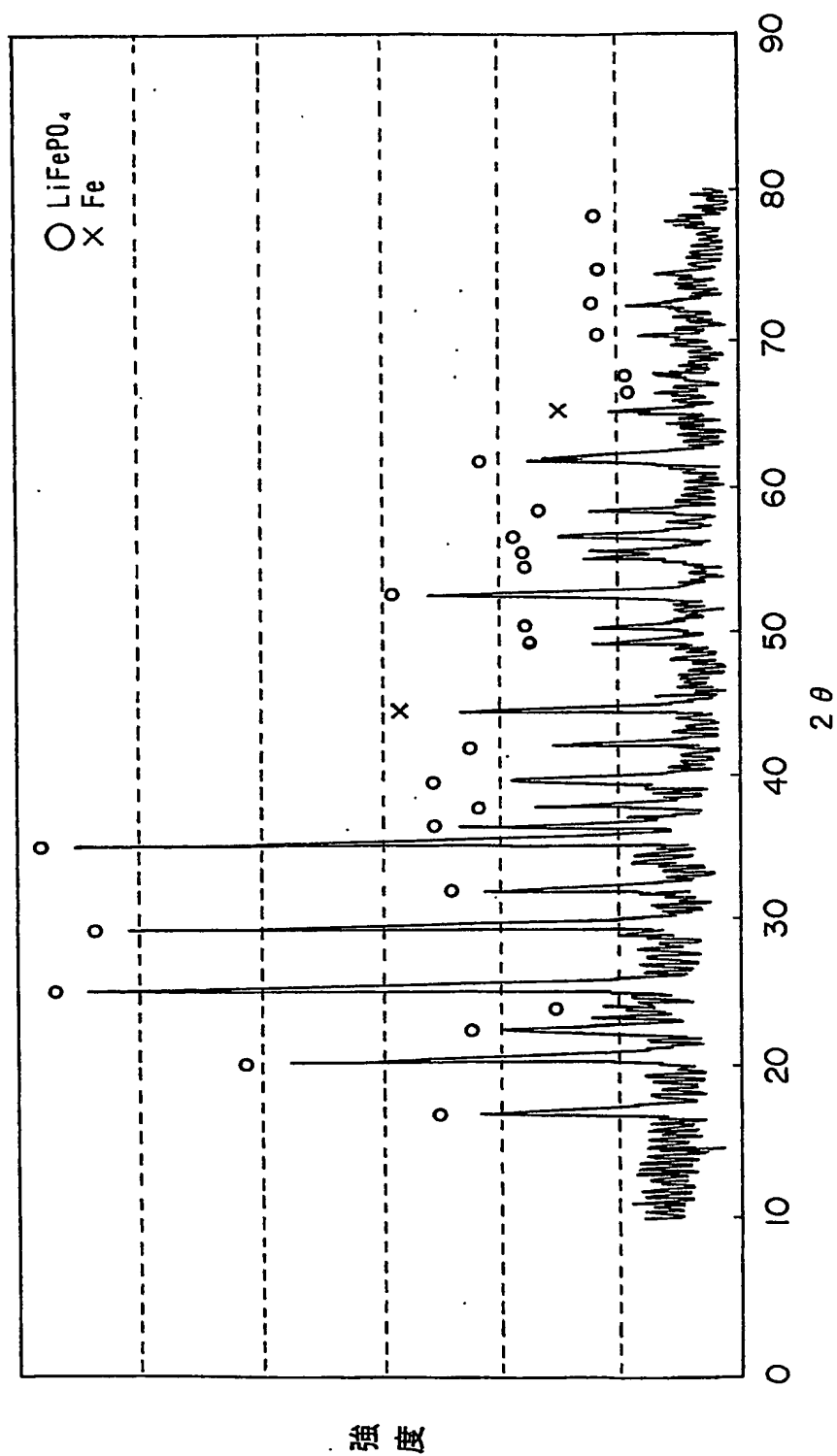


FIG. 4

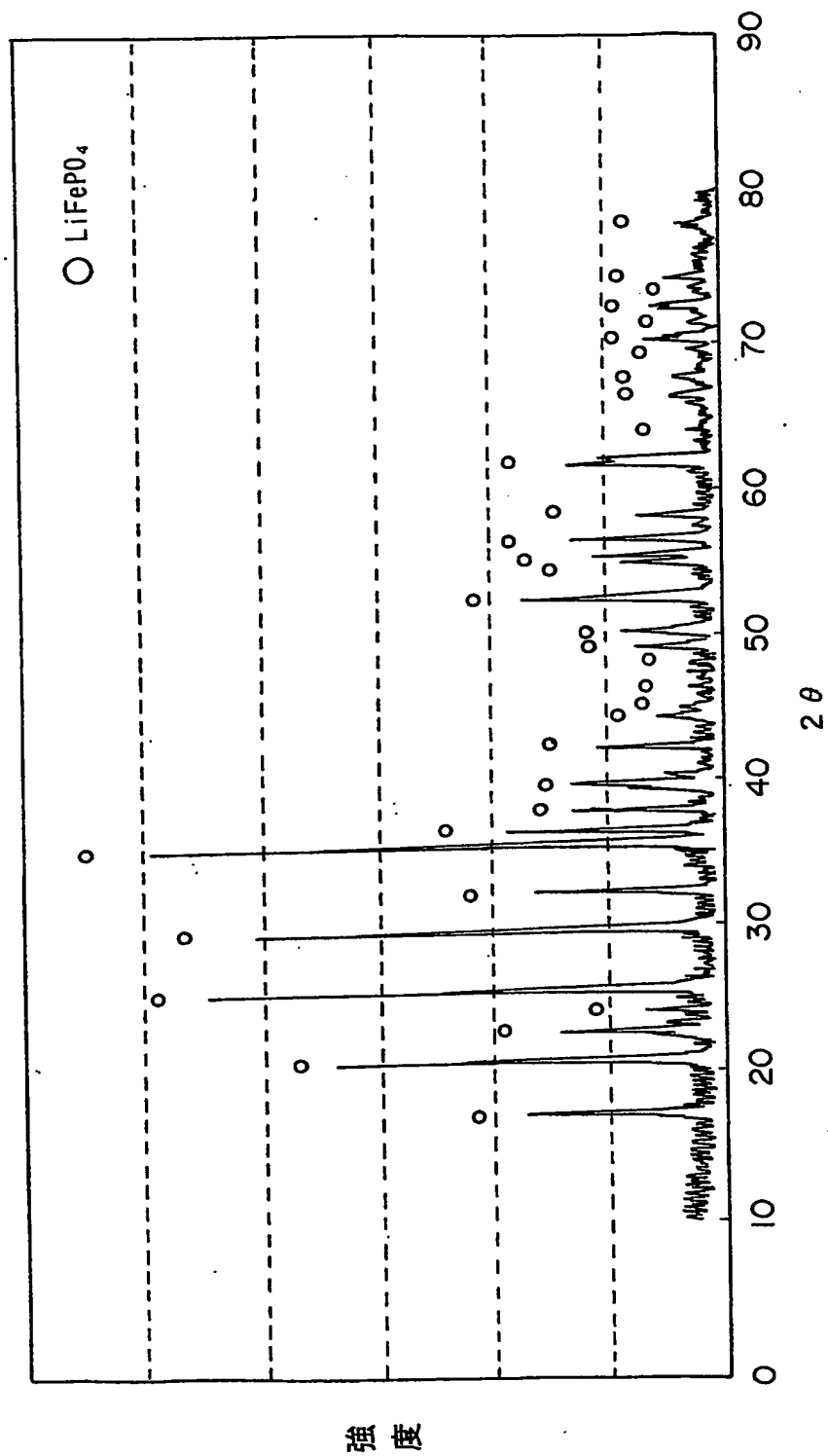


FIG. 5

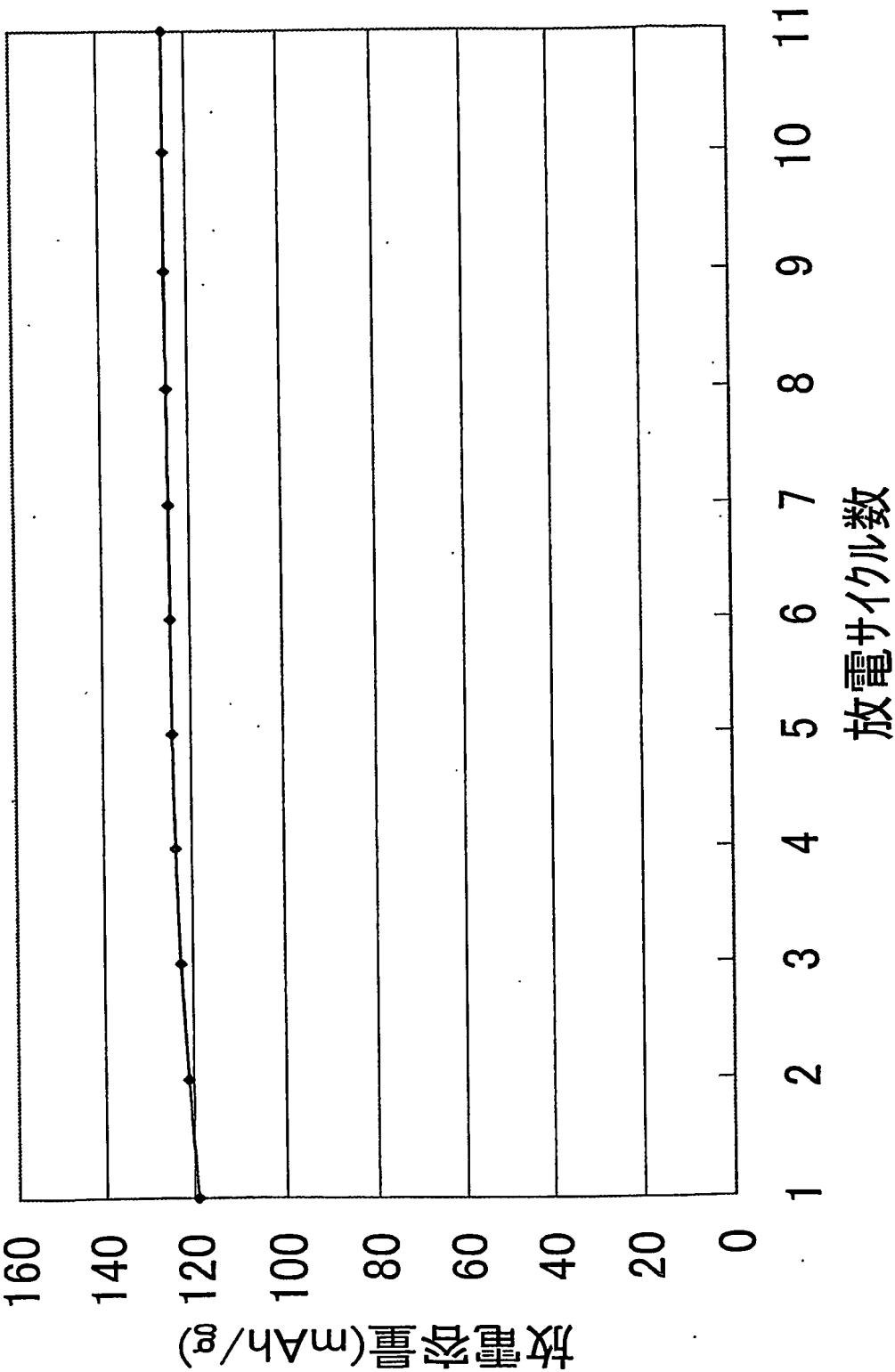


FIG. 6

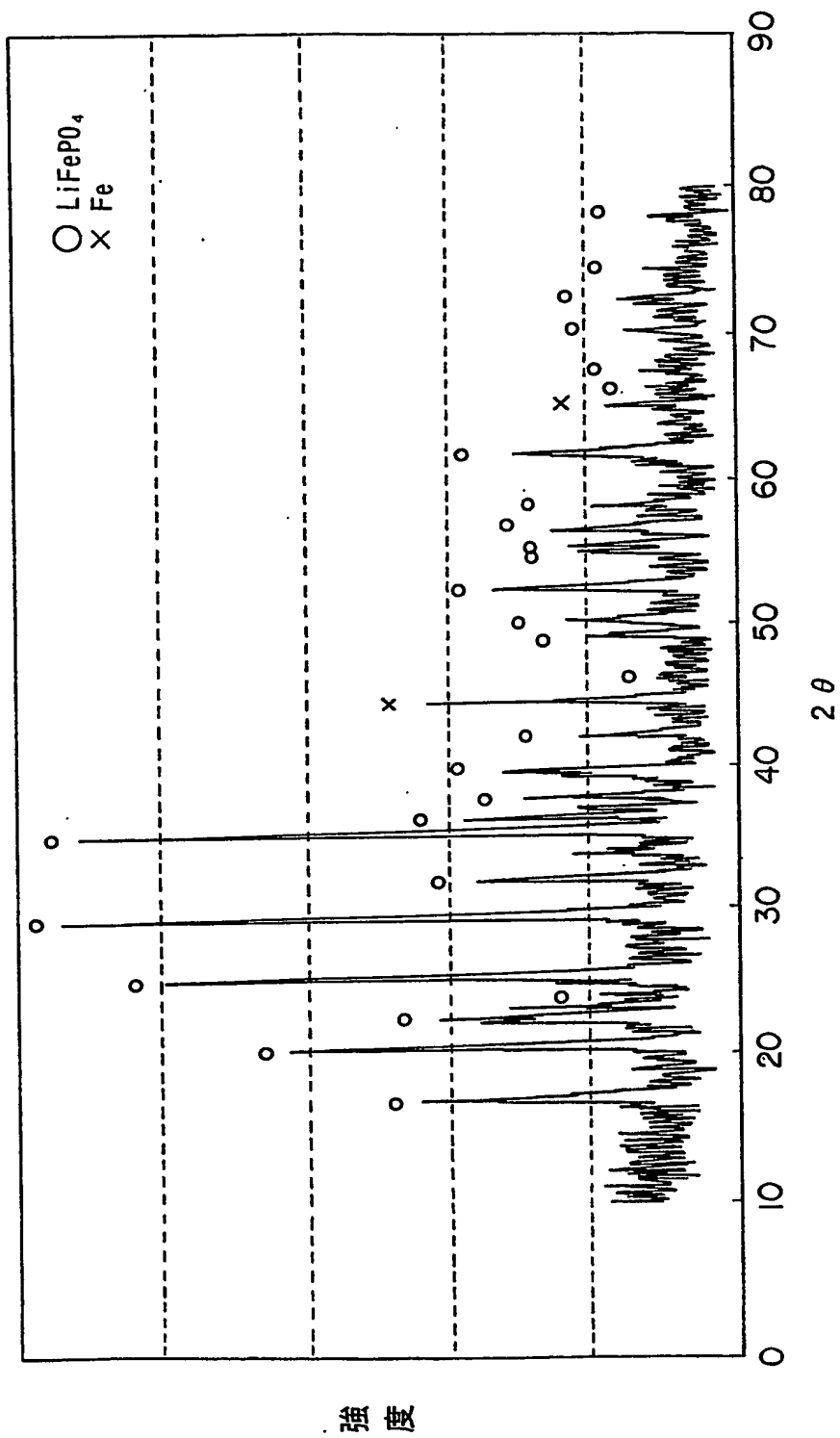


FIG. 7

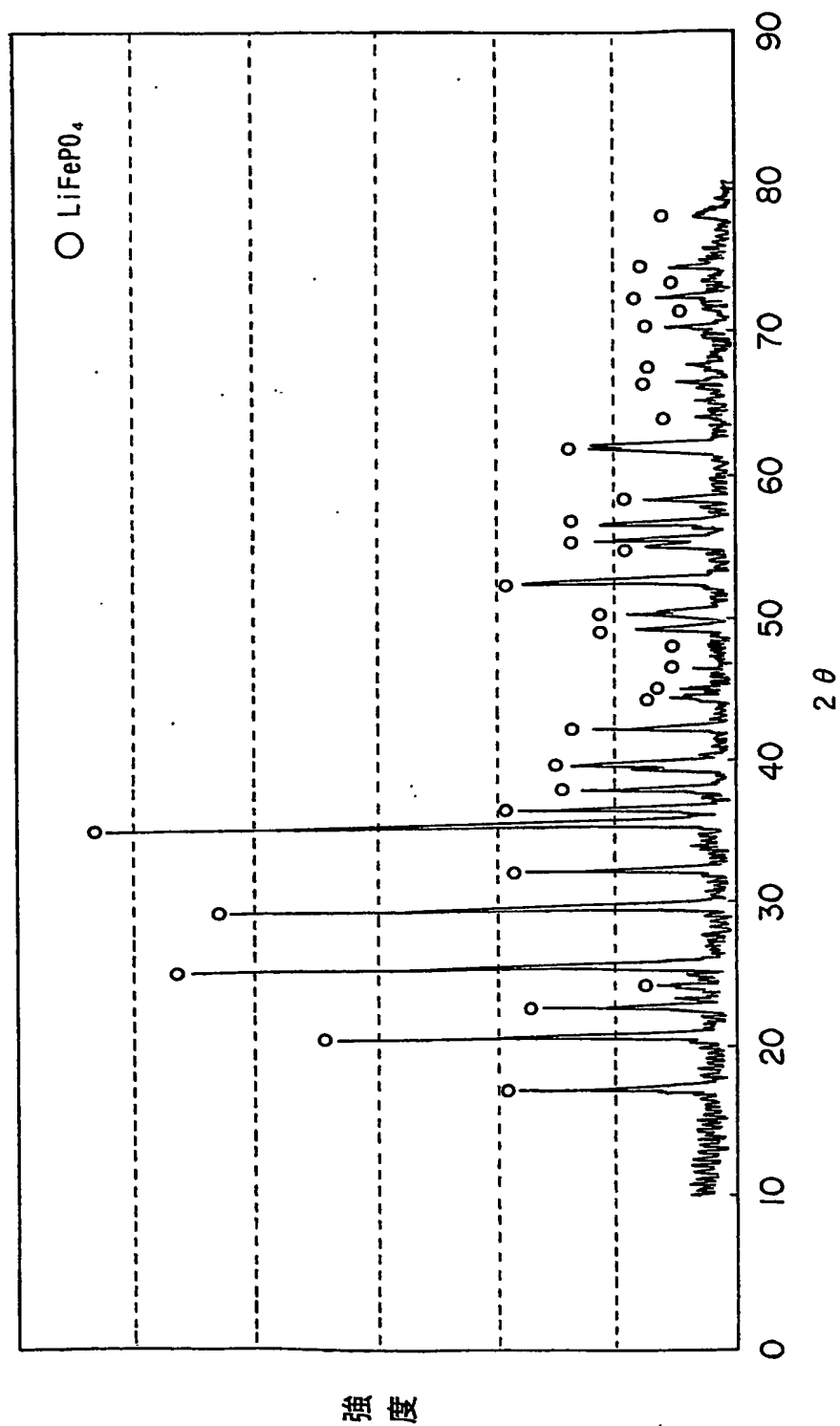


FIG. 8

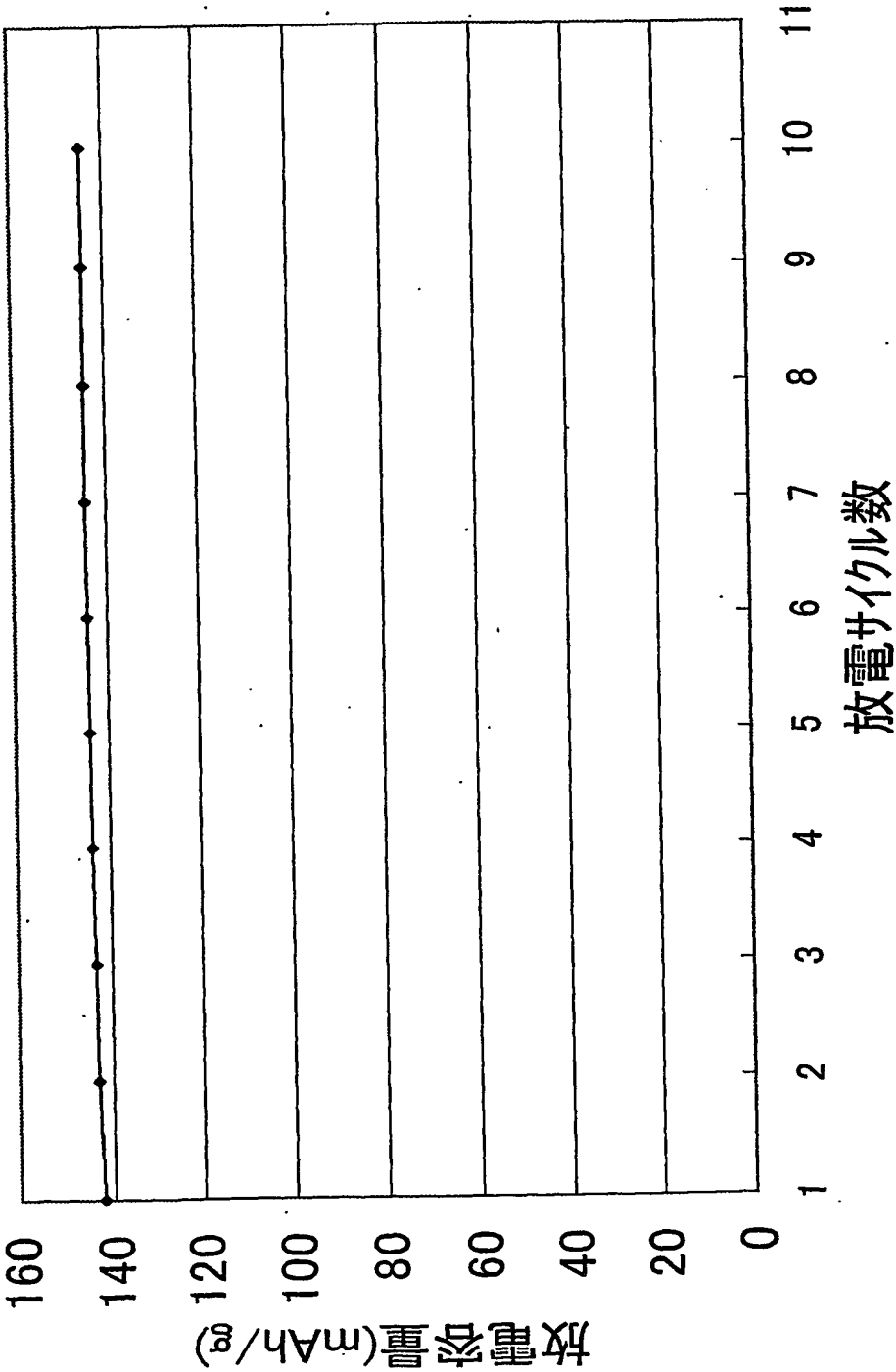


FIG. 9

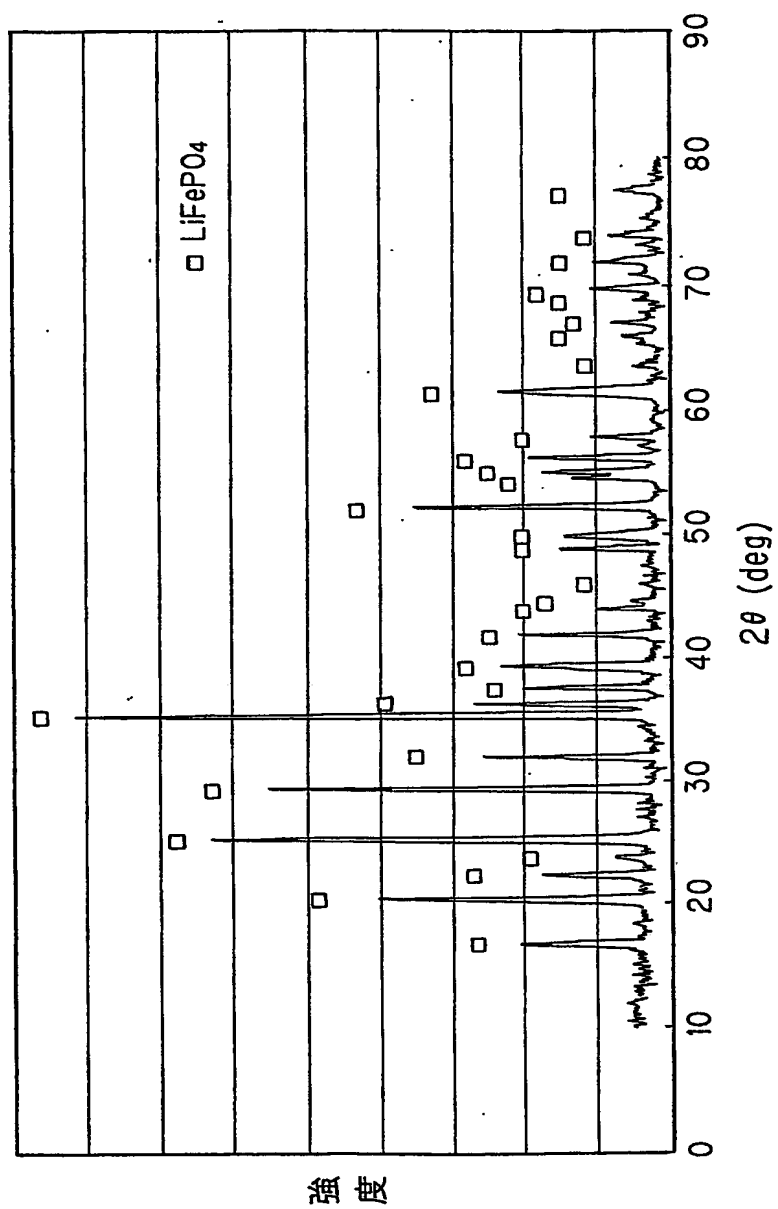


FIG. 10

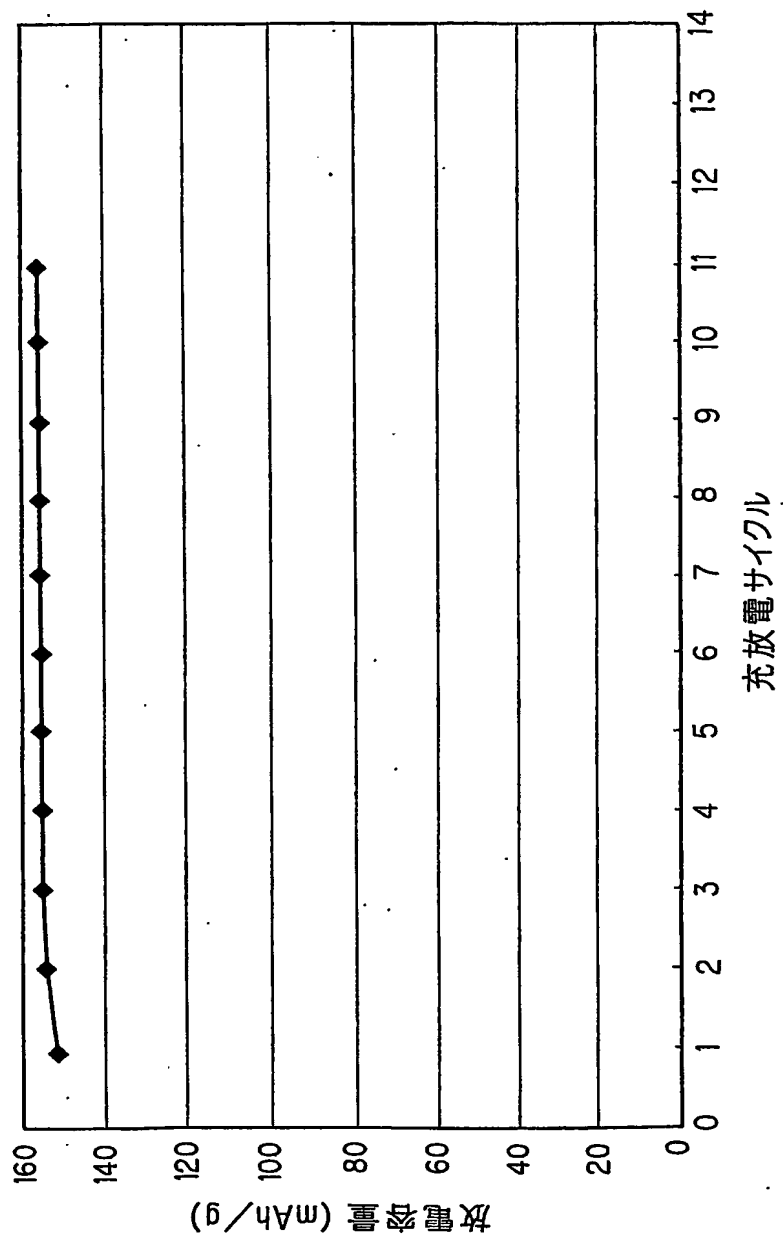


FIG. 11

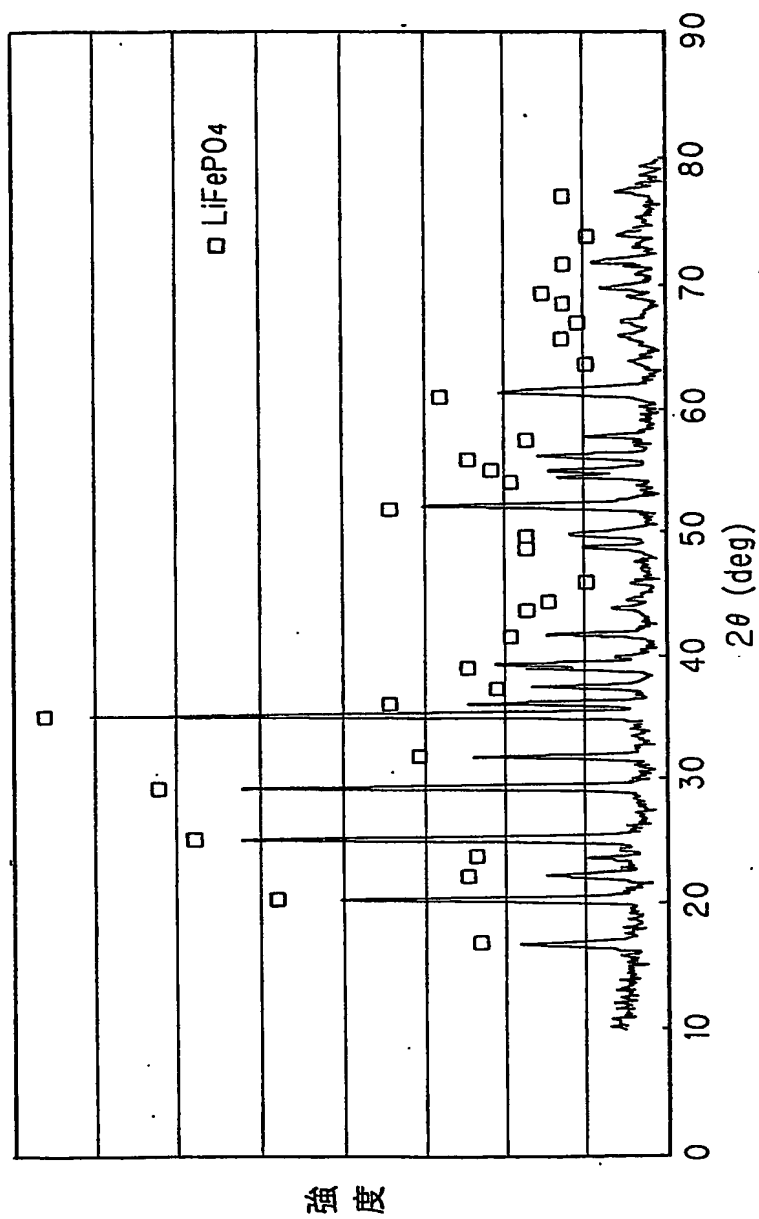


FIG. 12

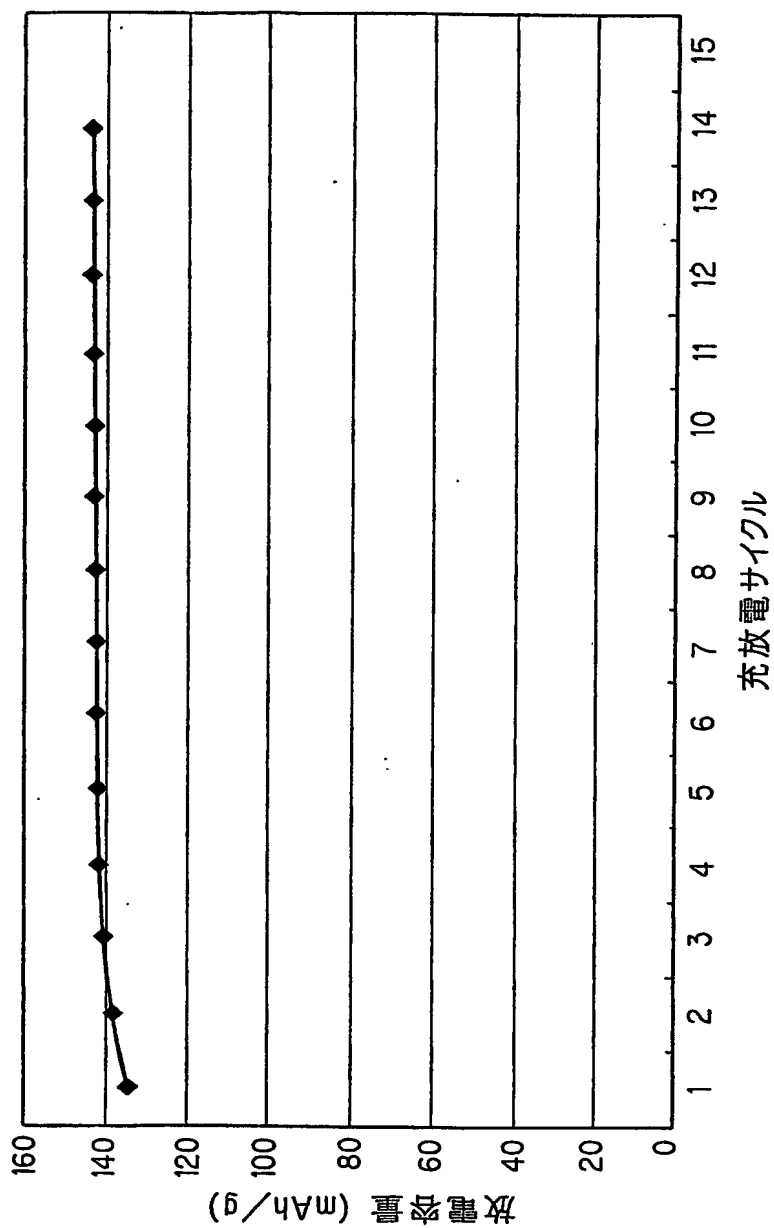


FIG. 13

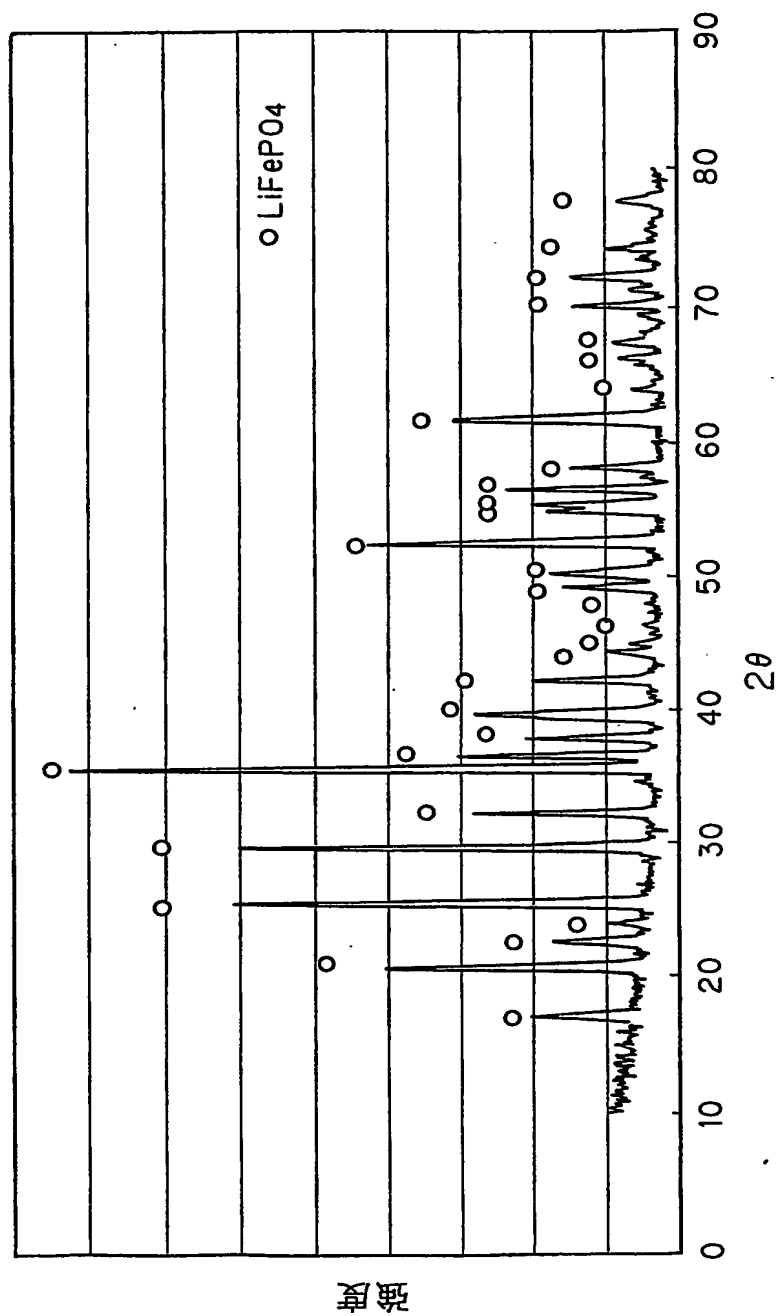
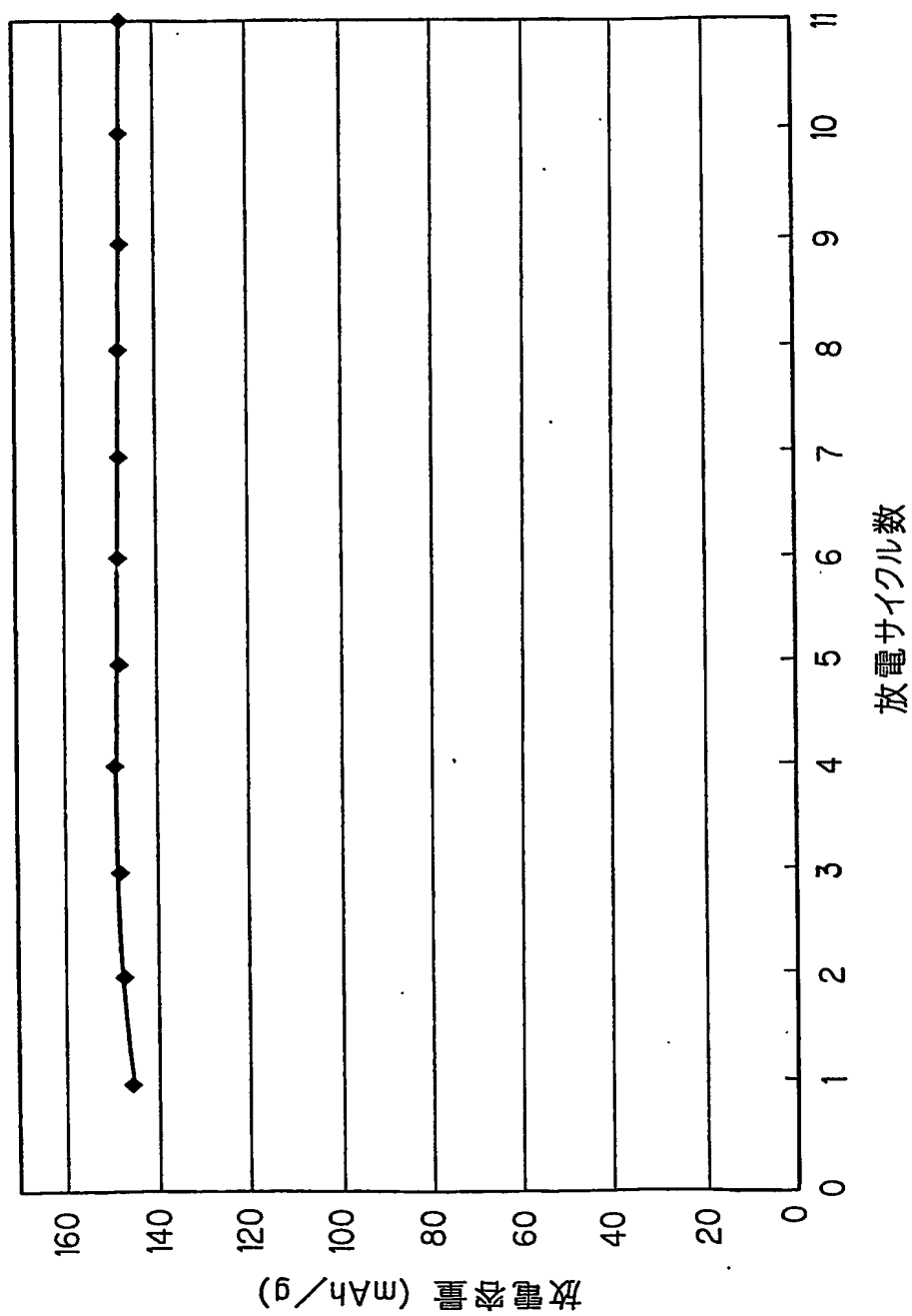


FIG. 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M4/58, C01B25/45

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M4/00-4/62, C01B25/45

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-151082 A (KRI International, Inc.), 24 May, 2002 (24.05.02), (Family: none)	1-10
A	JP 2002-117831 A (Sony Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), (Family: none)	1-10
A	EP 1193786 A2 (Sony Corp.), 03 April, 2002 (03.04.02), & JP 2002-110163 A & US 2002/0061274 A1	1-10
A	JP 2002-15735 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 18 January, 2002 (18.01.02), (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2004 (05.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-250555 A (Sony Corp.), 14 September, 2001 (14.09.01), (Family: none)	1-10
A	JP 2000-294238 A (Sony Corp.), 20 October, 2000 (20.10.00), (Family: none)	1-10
A	WO 00/60679 A1 (Sony Corp.), 12 October, 2000 (12.10.00), & EP 1094532 A1	1-10
A	JP 3319258 B2 (Sony Corp.), 26 August, 2002 (26.08.02), (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/13314

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M4/58, C01B25/45

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M4/00-4/62, C01B25/45

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-151082 A(株式会社関西新技術研究所), 2002. 05. 24 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-117831 A(ソニー株式会社), 2002. 04. 19 (ファミリーなし)	1-10
A	EP 1193786 A2(Sony Corp), 2002. 04. 03 & JP 2002-110163 A & US 2002/0061274 A1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9 5 4 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-15735 A(株式会社豊田中央研究所), 2002. 01. 18 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-250555 A(ソニー株式会社), 2001. 09. 14 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-294238 A(ソニー株式会社), 2000. 10. 20 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 00/60679 A1(ソニー株式会社), 2000. 10. 12 & EP 1094532 A1	1-10
A	JP 3319258 B2(ソニー株式会社), 2002. 08. 26 (ファミリーなし)	1-10